

DONATOR-ACCEPTOR-KOMPLEXE VON
ORGANO-ANTIMONCHLORIDEN BZW. DES
ANTIMONPENTACHLORIDS

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS-GEORG NADLER
aus Göttingen/Niedersachsen

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Welershäuser, Marburg

DONATOR-ACCEPTOR-KOMPLEXE VON
ORGANO-ANTIMONCHLORIDEN BZW. DES
ANTIMONPENTACHLORIDS

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn



von

HANS-GEORG NADLER

aus Göttingen/Niedersachsen

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am 11.12.1975

Tag der mündlichen Prüfung 17.12.1975

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dehnicke

Mitberichterstatter: Prof. Dr. D. Reinen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Theoretischer Teil	
I. Reaktionen von $(\text{Me})_3\text{Sb Cl}_2$ mit $\text{N}(\text{Me})_4^+ \text{X}^-$ $(\text{X}^- = \text{CN}^-, \text{F}^-)$	5
II. Reaktionen von $(\text{Me})_2\text{Sb Cl}_3$ mit $\text{N}(\text{Me})_4^+ \text{X}^-$ $(\text{X}^- = \text{CN}^-, \text{F}^-, \text{N}_3^-, \text{NCO}^-, \text{SCN}^-)$	5
a) Reaktion mit $\text{N}(\text{Me})_4 \text{CN}$ sowie $\text{N}(\text{Me})_4 \text{F}$	
1) Darstellung und Eigenschaften von $\text{N Me}_4^+ [\text{Me}_2 \text{Cl}_3 \text{Sb CN Sb Cl}_3 \text{Me}_2]^-$ und $\text{N Me}_4^+ [\text{Me}_2 \text{Cl}_3 \text{Sb-F-Sb Cl}_3 \text{Me}_2]^-$	5
2) Schwingungsspektren von $\text{N Me}_4^+ [\text{Me}_2 \text{Cl}_3 \text{Sb CN Sb Cl}_3 \text{Me}_2]^-$ und $\text{N Me}_4^+ [\text{Me}_2 \text{Cl}_3 \text{Sb-F-Sb Cl}_3 \text{Me}_2]^-$	6
3) Einsatz verschiedener Molverhältnisse: 1/1 sowie 1/2	14
b) Reaktionen mit $\text{N Me}_4 \text{N}_3$, $\text{N Me}_4 \text{NCO}$ sowie $\text{N Me}_4 \text{SCN}$	15
III. Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Sb Cl}_3$ mit NaN_3 , AgNCO , AgNCS und AgF	17
a) Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Me}_2 \text{Cl}_2 \text{Sb N}_3]_2$ und $[\text{Me}_2 \text{Cl}_2 \text{Sb NCO}]_2$	17
b) Massenspektren von $[\text{Me}_2 \text{Cl}_2 \text{Sb N}_3]_2$ und $[\text{Me}_2 \text{Cl}_2 \text{Sb NCO}]_2$	17
c) Schwingungsspektren von $[\text{Me}_2 \text{Cl}_2 \text{Sb N}_3]_2$ und $[\text{Me}_2 \text{Cl}_2 \text{Sb NCO}]_2$	20

	Seite
1) Schwingungen der N_3^- - und NCO-Gruppen	26
2) (Sb C)-Valenzschwingungen	27
3) (Sb Cl)-Valenzschwingungen	28
4) (Sb_2N_2)-Ringschwingungen und Deformationsschwingungen	29
III. d) Reaktionen mit AgNCS und AgF	30
IV. Reaktionen von $MeSbCl_4$ mit $NMe_4^+ X^-$ ($X^- = CN^-, F^-, N_3^-, NCO^-, SCN^-$) bzw. NaN_3	30
V. Reaktionen von $SbCl_5$ mit NMe_4CN und NMe_4F	40
a) Darstellung und Eigenschaften von $[SbCl_5CN SbCl_5]^- NMe_4^+$ und $[Cl_5Sb-F-SbCl_5]^- NMe_4^+$	40
b) Schwingungsspektren von $[Cl_5SbCN SbCl_5]^- NMe_4^+$ und $[Cl_5Sb-F-SbCl_5]^- NMe_4^+$	40
C. Experimenteller Teil	47
I. $(CH_3)_2SbCl_3$	47
II. $[(CH_3)_2Cl_3SbCN SbCl_3(CH_3)_2][NMe_4]$	47
III. $[(CH_3)_2Cl_3Sb-F-SbCl_3(CH_3)_2][NMe_4]$	47
IV. $[(CH_3)_2Cl_2SbN_3]_2$	48
V. $[(CH_3)_2Cl_2SbNCO]_2$	48
VI. $[CH_3Cl_4SbN_3][NMe_4]$	48
VII. $[Cl_5SbCN SbCl_5][NMe_4]$	49
VIII. $[Cl_5Sb-F-SbCl_5][NMe_4]$	49

	Seite
IX. Analysen	49
X. Spektren	51
D. Zusammenfassung	52
E. Literaturverzeichnis	54

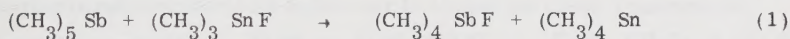


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552302_0047

A. Einleitung

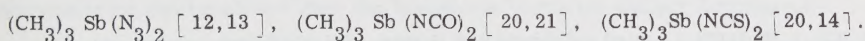
Reaktionen von Verbindungen aus der Reihe $(\text{CH}_3)_{5-n}\text{SbCl}_n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) zeigen gegenüber Lewis-Basen bezüglich der Ausbildung von Donator-Acceptor-komplexen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Affinität [1, 2, 3, 4]. Von Pentamethylantimon sind keine Reaktionen bekannt, die auf ein lewissaures Verhalten schließen lassen. Dies ist auch noch bei Tetramethylantimonchlorid der Fall, dessen Kation im festen Zustand als Ion mit tetraedrischer Symmetrie $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_4]^+ \text{Cl}^-$ (T_d) vorliegt [5, 6]. Bei Tetramethylantimonfluorid sowie bei dem hiermit isosteren Hydroxid werden Eigenschaften beobachtet, die auf eine kovalente Molekülstruktur schließen lassen; intermolekulare Wechselwirkungen in den Festkörpern werden nicht ausgeschlossen [7, 8, 9]. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt durch Ligandenübertragung nach Gleichung (1):



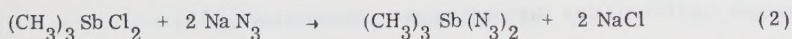
Die Tetramethylantimonpseudohalogenide zeigen im festen Zustand sowie in Lösungen im IR- und Raman-Effekt teilweise gestörte tetraedrische $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+$ Kationen [10].

Die Dihalogenide des Typs R_3SbCl_2 zeigen im kristallinen Zustand trigonale bipyramidale Konfiguration, und - wie in fünffach koordinierten Spezies üblich - stehen die elektronegativsten Gruppen, hier die Halogene in axialer Position [11, 19].

Die Trimethylantimonpseudohalogenide R_3SbX_2 zeigen im Gegensatz zu den Derivaten des Tetramethylantimon kovalent gebundene Pseudohalogenidgruppen, z. B.:



Diese sind nach Gleichung (2) zugänglich:



Aus spektroskopischen Daten wird gefolgert, daß die NCO-Gruppe über den Stickstoff an das Antimon gebunden ist und so eine Isocyanatstruktur bevorzugt ist [20, 21]. Auch die NCS-Gruppe ist in diesen Verbindungen über den Stickstoff gebunden und zeigt somit eine Isothiocyanatstruktur [22, 14].

Bei den Trimethylantimonoxiden findet man eine deutliche Tendenz zur Assoziation der $(\text{Alkyl})_3\text{SbO}$ -Moleküle [15], wobei sich Sb-O-Sb-Brücken ausbilden. Beim Übergang von Trimethylantimonidichlorid ist ein starkes Anwachsen der Lewisacidität festzustellen; dieses Verhalten zeigt sich bei der Bildung isolierbarer 1/1-Addukte mit Dimethylsulfoxid (DMSO), Hexamethylphosphoramid (HMPA), Triphenylphosphinoxid (TPPO) bzw. Pyridin N-oxid (PyO) [16]. Kennzeichnend hierfür ist die stark langwellige Verschiebung der Valenzschwingungsfrequenz der S-O, P-O sowie der N-O -Gruppen gegenüber der des freien Liganden (71 cm^{-1} bis 127 cm^{-1}) [16]. Entsprechend wird eine intensive Sb-O-Bande registriert. Es wird ein Zusammenhang zwischen der Frequenzverschiebung der Liganden und der Stärke der Sb-O-Bindung sowie der Lewisacidität des Acceptors gesehen. Die Acidität steigt danach in der folgenden Reihe von links nach rechts:



Auch der Einfluß von Eigenheiten der organischen Reste können auf die Lewisacidität von erheblichem Ausmaß sein. So bildet sich ein stabiles Hydrat des Diphenylantimonidichlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus wäßriger Salzsäure, ohne Hydrolyseerscheinung der Sb-Cl-Bindungen [17] (Gleichung 3). Die Lewisacidität der wasserfreien Spezies ist sogar so groß, daß sich im festen Zustand eine über Cl-Atome verbrückte dimere Spezies bildet: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3]_2$ [27].



Für $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}(\text{OCH}_3)_3$ wird auf Grund von Raman- und NMR-Untersuchungen im festen Zustand sowie in Benzollösungen ebenfalls eine dimere Struktur mit verbrückenden und terminalen Methoxygruppen vorgeschlagen [18].

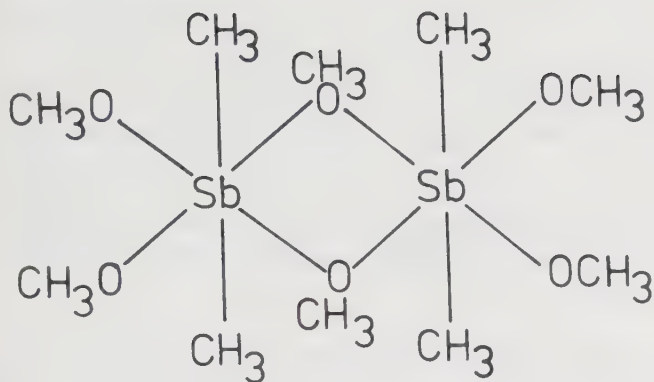
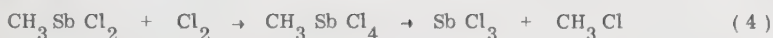


Fig. 1

Methylantimonpentachlorid ist bisher nur in Lösung bei tiefen Temperaturen dargestellt worden:



Es wurde bisher nicht isoliert, sondern sofort mit Chelatbildnern umgesetzt [23, 24]. 1/1- oder 1/2 -Addukte mit Lewis-Basen konnten jedoch nicht isoliert werden.

Antimonpentachlorid ist als starke Lewis-Säure in der Lage, mit vielen Lewis-Basen Additionsverbindungen zu bilden [25, 28, 4].

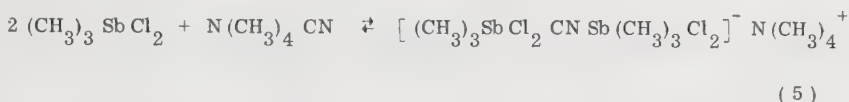
Die bisher vorliegenden Befunde ließen es wünschenswert erscheinen, weitere systematische Informationen über das lewisacide Verhalten einiger Antimonverbindungen der Reihe $(\text{CH}_3)_{5-n}\text{SbCl}_n$ ($n = 1-5$) gegenüber verschiedenen Elektronendonatoren zu erhalten. Um nach Möglichkeit zu stabilen Komplexen zu gelangen, die mit verschiedenen spektroskopischen Methoden (IR, Raman, ^{121}Sb - γ -Resonanz) eingehend charakterisiert werden können, fanden als Elektronendonatoren ausschließlich Anionen Anwendung. Um den angestrebten Komplexen eine möglichst große thermodynamische Bildungschance zu geben, fand als Gegenion ausschließlich das relativ große Tetramethylammoniumkation Verwendung.

Bei der Auswahl der angebotenen Anionen F^- , CN^- , N_3^- , NCO^- und SCN^- fanden Überlegungen Beachtung, wonach die geometrischen Richtungen der die Donator-Acceptorverbindungen bestimmenden Elektronenwolken verschiedene anisotrope Vorzugsrichtungen besitzen. Es waren daher sowohl sp -, sp^2 - als auch sp^3 -hybridisierende Komplexe zu erwarten, bei denen auch mit der Bildung von $Sb-X-Sb$ -Brücken ($x = \text{Donorion}$) zu rechnen war. Mit Ausnahme des Fluoridions bieten die inneren Schwingungen der Pseudohalogenidionen zudem weitere Möglichkeiten einer Beobachtung der Schwingungsspektren und somit näheren Einblick in die Bindungsverhältnisse.

B. Theoretischer Teil

I. Reaktionen von $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{X}^-$

Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{CN}$ in Benzol als Lösungsvermittler verläuft gemäß Gleichung (5) :



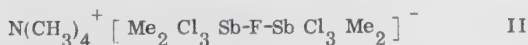
Da es sich bei dieser heterogenen Reaktion ($\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{CN}$ löst sich nur wenig in Benzol) um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, erhält man stets Präparate wechselnder Zusammensetzung. Dies ist auch der Fall, wenn $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ im Überschuß angewendet wird.

Die Reaktion kann unter Rückfluß (etwa 11 h) oder bei Zimmertemperatur (etwa 5 Tage) durchgeführt werden. Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit beeinträchtigen den Reaktionsverlauf, es entstehen Verbindungen mit Sb-O-Sb -Gruppierungen, die sich durch eine starke Absorptionsbande bei 768 cm^{-1} [20] im IR-Spektrum zu erkennen gibt. Der entstandene farblose Niederschlag wird vom überschüssigen, in Benzol gelöstem Trimethylantimondichlorid unter trockenem, sauerstoff-freiem Stickstoff mit einer Umkehrfritte abgetrennt und im HV getrocknet. Das IR-Spektrum der Substanz zeigt alle Banden des $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ [22], sowie des $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{CN}$ [29] in unveränderter Lage; lediglich die Intensität der $\nu(\text{CN})$ - Valenzschwingung nimmt erheblich ab. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Lewis-Acidität des Trimethylantimondichlorids gegenüber Cyanidionen relativ schwach ist.

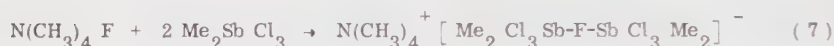
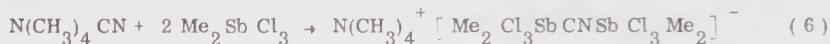
II. Reaktionen von $(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}_3$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{CN}^-$, F^- , N_3^- , NCO^- , SCN^-)

a) Reaktionen mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{CN}^-$ sowie $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{F}^-$

1) Darstellung und Eigenschaften der Komplexe :



Zur Darstellung der Dimethyl-Trichloroantimonkomplexe rührt man die feingepulverten Tetramethylammoniumsalze 24 h mit überschüssigem, in Äther gelöstem Dimethylantimontrichlorid [30, 31] bei Raumtemperatur :



Nach beendeter Umsetzung lassen sich die Komplexe in guter Ausbeute durch Filtration erhalten. Die farblosen, feinkristallinen und sehr hygroskopischen Substanzen schmelzen zwischen 120 und 130°C unter Zersetzung. Die mit Äther gewaschenen und im HV getrockneten Substanzen sind in unpolaren Lösungsmitteln nur sehr geringfügig löslich, in polaren Lösungsmitteln findet solvolytische Zersetzung statt.

- 2) Schwingungsspektren von: I $\text{N}(\text{CH}_3)_4 [(\text{Me}_2\text{SbCl}_3)_2 \text{CN}]$ und
II $\text{N}(\text{CH}_3)_4 [(\text{Me}_2\text{SbCl}_3)_2 \text{F}]$

Die Bandenmaxima der IR- und Raman-Spektren der Komplexe I und II mit den Zuordnungsvorschlägen sind in Tabelle 1 enthalten. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 200 - 4000 cm⁻¹ vermessen. Als spektroskopischer Vergleich bei den getroffenen Zuordnungen dienten insbesondere die Schwingungsspektren von $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{J}^-$ [32], $(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}_3$ [16], $\text{K}[\text{SbCl}_5\text{CN}]$ [33] und $\text{VO}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ [34], sowie die Spektren der mittels der α -N-Atome zu Vierringen verbrückten zweikernigen Antimonkomplexe $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{SbN}_3$ [31] und $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{SbNCO}$ [31].

Die inneren Schwingungen des Tetramethylammoniumkations [32] weisen keine Besonderheiten auf; ebenso bieten die Schwingungen der Methylgruppen der Antimonatome zur Lösung der Strukturverhältnisse keine wesentlichen Informationen. Ihre Schwingungen erfolgen weitgehend ungekoppelt zueinander, so daß sie als zufällig entartet zu gelten haben.

Von Bedeutung sind hingegen die Gerüstschwingungen der komplexen Anionen, für die die folgenden Strukturvorschläge gemacht werden:

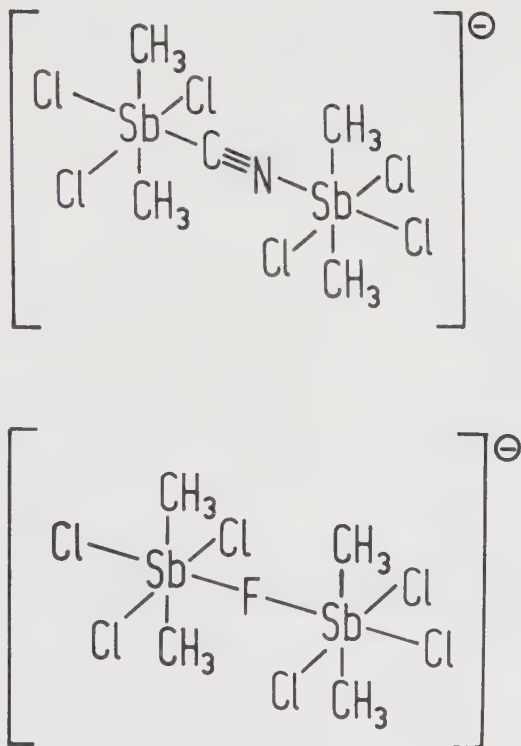


Fig. 2

Von den verschiedenen Möglichkeiten der CH_3/Cl -Ligandenanordnungen kann man die hier vorgeschlagene aus folgenden Gründen für die wahrscheinlichste ansehen.

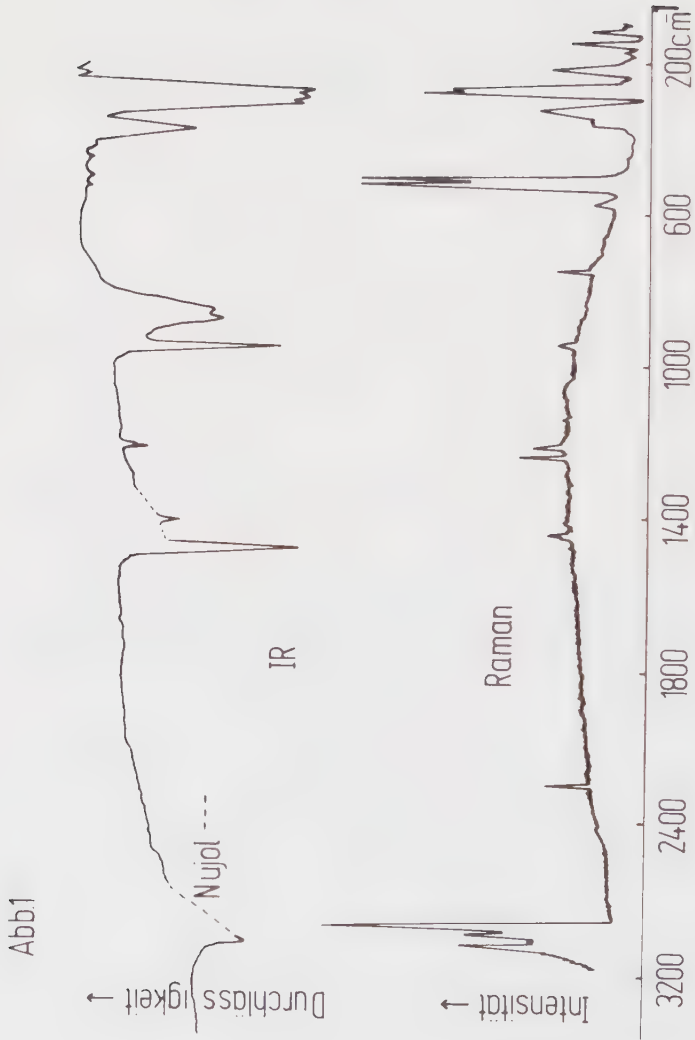
1. Dimethylantimontrichlorid besitzt die Geometrie einer trigonalen Bipyramide mit den Methylgruppen und einem Cl -Atom in der Äquatorebene [19]. Bei nucleophiler Addition einer Lewis-Base am Antimonatom findet nach allen Erfahrungen mit fünffach koordinierten Antimonverbindungen [35, 16] eine Orientierung der R-Gruppen in trans-Stellung zueinander statt, wenn deren Elektronegativität geringer ist als die der Cl -Liganden.

Tabelle 1: Schwingungsspektren des Cyano- und Fluorokomplexes von Dimethylantimontrichlorid.

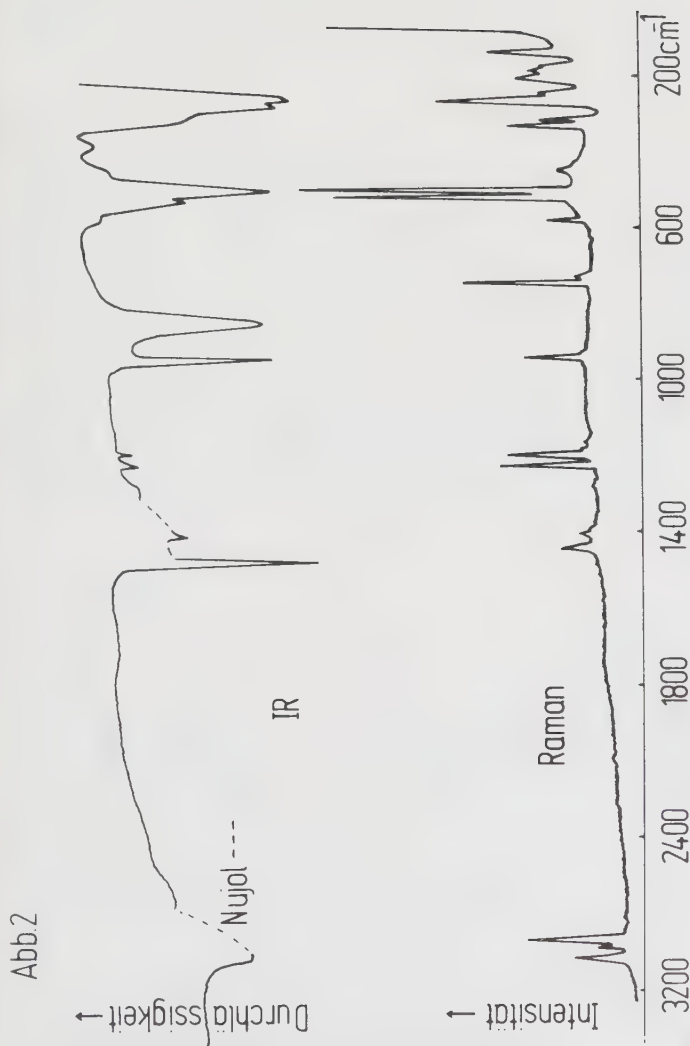
$[N(CH_3)_4][(CH_3)_2 Cl_3 Sb-CN-Sb Cl_3 (CH_3)_2]$				$[N(CH_3)_4][(CH_3)_2 Cl_3 Sb-F-Sb Cl_3 (CH_3)_2]$				Zuordnung (Rasse)
(I)		(II)		(II)		(II)		
cm^{-1}	IR	Raman	cm^{-1}	IR	Intensität	Raman		
3040	-	m	3030	s	-	-	}	$\nu(CH_3)$
3025	s	-	3025	-	-	m		
2980	-	s	2975	-	-	s		
2940	-	sst	2935	-	-	m		
2205	-	s	2920 Sch	-	-	ss		$\nu(CN)$
1480	st	ss	1478	st	-	-	}	$\delta_{as}(CH_3)$
1445	-	s	1445	-	-	s		
1409	ss	ss	1408	ss	-	ss	}	$\delta_s(CH_3)$
1240	-	s	1228	ss	-	m		
1215	ss	s	1197	ss	-	m		
1209 Sch	ss	ss						
947	st	s	945	st	-	m		$\nu_{as} NC(F_2)_4$
878	m	-						$\rho(Sb-CH_3)$
850	m	-	852	st	-	-		$\rho(Sb-CH_3)$
750	-	s	747	-	-	m		$\nu_{s} NC_4(A_1)$

575	-	ss	729	-	ss	
548	ss	-	582	ss	s	
522	-	sst	525	s	sst	ν (Sb-C)
505	s	sst	503	sst	sst	ν (Sb-C), ν_{as} (Sb-F-Sb) (B_{2u})
453	ss	ss	455	ss	ss	δ NC_4 (F_2)
420 Sch	ss	-				
380	st	-				ν_{as} (Sb-CN-Sb) (B_{2u})
360	-	s	385	s, br.	-	δ NC_4 (E)
328	-	m	333	-	m	ν (Sb Cl_2) (B_{1g})
308	s	-	318 Sch	s	m	ν (Sb Cl_2) (B_{2u})
288	st	-	285	m	-	ν (Sb Cl_2) (B_{3u})
281	-	sst				ν (Sb Cl_2) (A_{1g})
273	sst	st	286	sst	st	ν (Sb Cl_2) (A_{1g} , B_{1u})
230	ss	-	245	-	ss	
218	-	m	208	-	s	
			188	-	s	δ (Sb Cl_2), δ (Sb C_2)
170	-	ss	175	-	ss	ν_s (Sb-F-Sb), ν_s (Sb-CN-Sb)
150	-	m	140	-	m	
118	-	m				

*) sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter



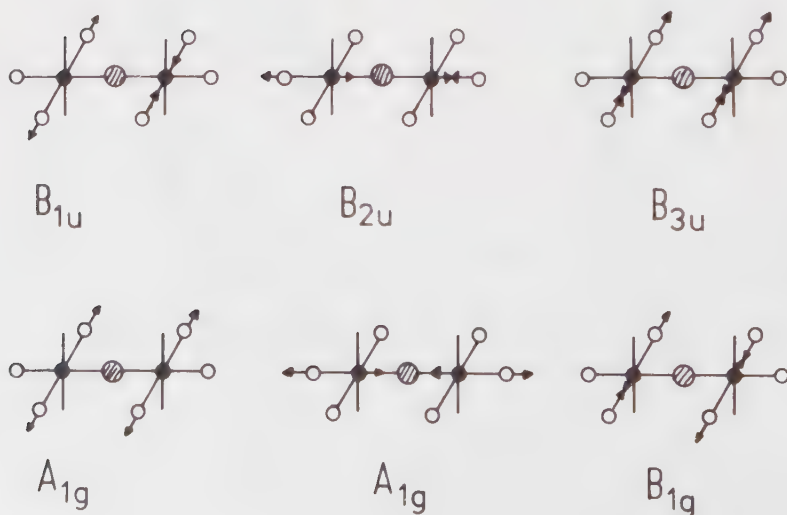
Schwingungsspektrum des Cyanokomplexes von Dimethylantimontrichlorid.



Schwingungsspektrum des Fluorokomplexes von Dimethylantimontrichlorid.

2. Die Schwingungsspektren sind im Bereich der Gerüstschwingungen der Komplexe auffällig bandenarm, was auf eine hohe Symmetrie hinweist. Hiermit korreliert das deutlich beobachtbare Alternativverbot, das zugleich eine Information über das Vorliegen gestreckter, zumindest aber nur wenig von 180° abweichender Sb-X-Sb-Brückenwinkel ist.
3. Für den Cyanokomplex (I) kann diese Vorstellung streng genommen nur Pseudosymmetrie bedeuten, da die CN-Valenzschwingung IR-aktiv sein sollte. Sie läßt sich jedoch selbst bei Anwendung hoher Schichtdicken im IR-Spektrum nicht beobachten, sondern nur im Raman-Spektrum feststellen. Die sehr kurzwellige Lage (2205 cm^{-1}) ist zweifelsfrei kennzeichnend für die Brückenfunktion der Cyanogruppe [50].
4. Bei Vorliegen von Zentrosymmetrie (D'_{2h} bzw. D_{2h}) für die komplexen Anionen (I) und (II) mit der vorgeschlagenen Ligandenverteilung sind von den insgesamt 6 Sb-Cl-Valenzschwingungen je drei im IR- und im Raman-Spektrum zu erwarten. Ihre angenäherten Symmetriekoordinaten sind:

Fig. 3



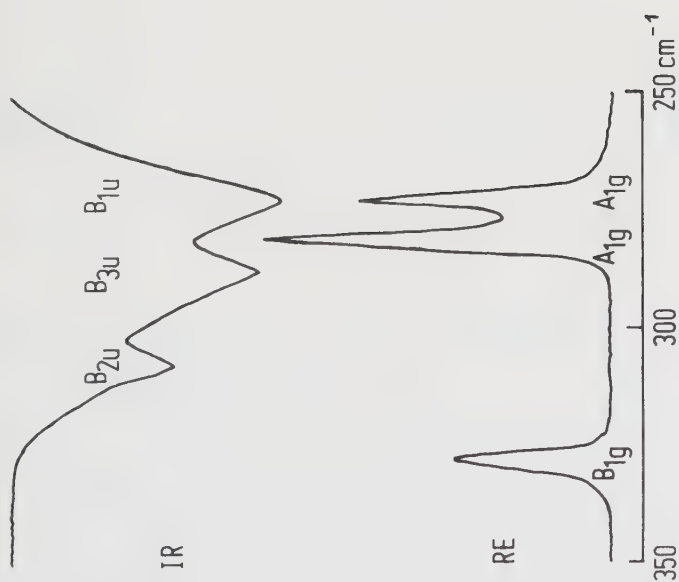


Fig.4: (SbCl) - Valenzschwingungen des Cyanokomplexes von Dimethylantimontrichlorid.

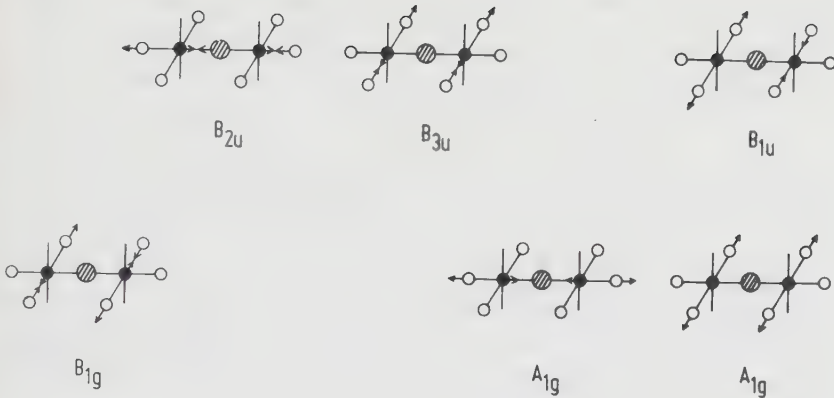


Fig.5: Angenäherte Symmetriekoordinaten und Schwingungen, nach der Energie geordnet.

Man erkennt, daß die symmetrischen Valenzschwingungen der Rassen B_{1u} und A_{1g} ($\nu_s \text{ Sb Cl}_2$) ohne mechanische Beteiligung der Sb-Atome an dem Schwingungsvorgang sind, während an den übrigen, paarweise zueinandergehörigen Schwingungen der Rassen B_{2u} / A_{1g} ($\nu \text{ Sb Cl}$) und B_{3u} / B_{1g} ($\nu_{as} \text{ Sb Cl}_2$) die Antimonatome an der Schwingungsamplitude beteiligt sind, und zwar in jeweils verschiedenem Ausmaß. Es ist daher zu erwarten, daß die beiden symmetrischen Sb Cl_2 -Schwingungen des Gegentakttyps (B_{1u}) und des Gleichtakttyps (A_{1g}) energiegleich sind, während die vier übrigen Sb Cl -Valenzschwingungen energievorschieden sein sollten. Diese Erwartung wird durch den experimentellen Befund bestätigt (Tabelle 1). Im Bereich der Sb Cl -Valenzschwingungen ($\approx 250 - 350 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet man z. B. bei (I) sowohl im IR-Effekt als auch im Raman-Spektrum je drei Bandenmaxima, von denen eines (273 cm^{-1}) eine Koinzidenz darstellt, während die übrigen Banden alternativ auftreten.

Jede andere Cl / CH₃-Ligandenverteilung zentrosymmetrischer oder nichtzentrosymmetrischer Geometrie würde die CH₃-Gruppen in cis-Stellung zueinander bringen und andere Kopplungsverhältnisse ergeben. Entsprechende Überlegungen gelten für die Sb-C-Valenzschwingungen, die sich im Bereich von 500 - 600 cm⁻¹ identifizieren lassen (Tabelle 1). Ebenfalls trans-ständige CH₃-Gruppen hatten sich bei den Komplexen (CH₃)₂ Cl₂ Sb (acac) [36] (acac = Acetylacetonat), [(CH₃)₂ Cl₂ Sb N₃]₂ bzw. [(CH₃)₂ Cl₂ Sb NCO]₂ [31] nachweisen lassen.

Für die Festlegung der Sb-CN-Sb-Valenzschwingung mit Gegentaktscharakter kommt im IR-Spektrum von (I) nur die Absorption von 380 cm⁻¹ in Betracht, die bei (II) nicht auftritt. Sie liegt damit zugleich im Bereich von anderen Metall-CN-Metall-Schwingungen wie: [(CH₃)₂ In CN]₄ (365 cm⁻¹), worin ebenfalls gestreckte In-CN-In-Bauelemente vorliegen [37]. Dagegen läßt sich die entsprechende Gleichtaktschwingung, die im Raman-Spektrum bei ≈ 200 cm⁻¹ zu erwarten ist, nicht eindeutig zuordnen.

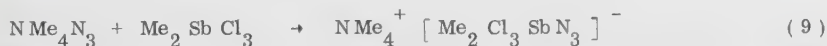
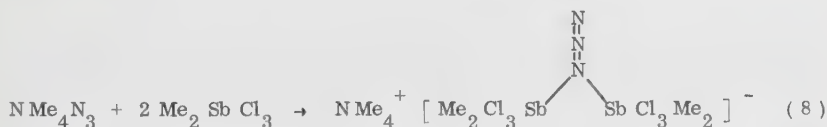
Von Interesse ist noch die Zuordnung von ν_{as} Sb-F-Sb in (II), die wir der sehr starken Absorption bei 503 cm⁻¹ zuweisen. Sie tritt bei (I) nur als schwache Bande auf und hat zweifellos Sb-C-Valenzschwingungscharakter, so daß bei (II) eine zufällige Entartung von ν_{as} Sb-F-Sb und ν Sb-C vorliegt. Vergleichbare Sb-F-Sb-Brückenvalenzschwingungen sind 523 cm⁻¹ (VO₂ Sb₂ F₁₁) [34], 485 cm⁻¹ (Se₄ Sb₂ F₁₁) [38], ≈ 469 cm⁻¹ (CsSb₂ F₁₁) [39]. Weitere Zuordnungen siehe Tabelle 1.

3) Bei der Reaktion von verschiedenen Molverhältnissen mit vergleichbaren Versuchsbedingungen (siehe IIa) 1)), reagiert Dimethylantimontrichlorid mit NMe₄CN sowie NMe₄F im Molverhältnis 1/1 nicht zu den angestrebten einheitlichen Koordinationsverbindungen wie NMe₄⁺[Me₂SbCl₃CN]⁻ und NMe₄⁺[Me₂SbCl₃F]⁻, sondern man erhält stets ein Gemisch von 1/2-Verbindungen (siehe IIa) 1)) und unumgesetztem Tetramethylammoniumsalz. Dies ist deutlich im IR- und Raman-Spektrum ersichtlich; für die Reaktion mit NMe₄CN im stöchiometrischen Verhältnis, erhält man im IR-Spektrum eine schwache Bande bei 2050 cm⁻¹, sie ist der ν (CN)-Valenzschwingung zuzuordnen [29].

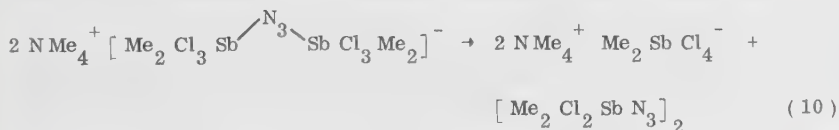
Das Raman-Spektrum zeigt zwei Banden: eine bei 2050 cm^{-1} und eine bei 2205 cm^{-1} ; beide Banden sind zweifelsfrei $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen zuzuweisen, wobei die langwellige Bande durch unumgesetztes NMe_4CN hervorgerufen wird [29]. Die kurzwellige Schwingung wird mit Sicherheit durch eine Brücken-CN-Gruppe verursacht (siehe IIa) 2)).

II b) Reaktionen mit NMe_4N_3 , NMe_4NCO und NMe_4SCN

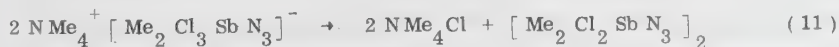
Rührt man die feingepulverten und getrockneten Tetramethylammoniumsalze 24 h mit überschüssigem, in Äther gelöstem Dimethylantimontrichlorid (siehe IIa) 1)), so erhält man keine einheitlichen Dimethyltrichlorantimonkomplexe des Typs I oder II. Vielmehr erwies sich, daß die Reaktionen unter Substitution eines Cl -Liganden gegen einen N_3 - bzw. NCO -Liganden verläuft. Es ist zu vermuten, daß NMe_4N_3 bzw. NMe_4NCO zunächst nach folgendem Reaktionsschema reagieren:



Für NMe_4NCO sollte der Reaktionsverlauf analog sein. Die Adduktbildung ist somit als erster Reaktionsschritt zu verstehen, ihm folgt eine Substitution nach folgendem Schema:



bzw.



Nach den Reaktionsgleichungen (8), (9), (10) und (11) liegen bei den zugrundeliegenden Molverhältnissen im Reaktionsgemisch folgende Substanzen nebeneinander vor:

1. $\text{NMe}_4^+ \text{Cl}^-$
2. $\text{NMe}_4^+ [\text{Me}_2\text{SbCl}_4]^-$
3. $\text{NMe}_4^+ [\text{Me}_2\text{Cl}_3\text{Sb} \xrightarrow{\text{N}_3} \text{SbCl}_3\text{Me}_2]^-$
4. $[\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{SbN}_3]_2$.

Für die Reaktion mit NMe_4NCO gelten die Reaktionsgleichungen in entsprechender Weise. $[\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{SbN}_3]_2$ konnte als einziger löslicher Anteil isoliert werden (siehe auch B III).

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen unterstützen die Annahme über den Reaktionsverlauf. Das IR-Spektrum zeigt im $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Valenzschwingungsbereich zwei charakteristische Banden: eine bei 2102 cm^{-1} mit mittlerer Intensität und eine sehr intensive Bande bei 2065 cm^{-1} . Die kurzwellige Schwingung ist sicherlich einer kovalent gebundenen N_3 -Gruppierung zuzuordnen [40,31], während die langwellige Absorptionsbande bei 2065 cm^{-1} eher einer koordinativ gebundenen N_3 -Gruppe zuzuweisen wäre [33].

Die Reaktionsprodukte des NMe_4NCO mit Me_2SbCl_3 zeigen eine ähnliche Bandenstruktur im IR-Spektrum wie die des NMe_4N_3 . Im $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ -Valenzschwingungsbereich treten wiederum zwei Banden mit unterschiedlicher Intensität auf: eine kurzwellige, sehr intensive bei 2205 cm^{-1} und eine mittelstarke bei 2180 cm^{-1} . Auf Grund experimenteller Daten [40,33,31] läßt sich auch hier die unterschiedliche Bandenlage mit einer kovalent gebundenen NCO-Gruppierung (kurzwellige Bande) und einer koordinativ angelagerten NCO-Gruppe erklären.

Der längerwellige Teil der Spektren ist zu kompliziert, um sichere Zuordnungen vorzunehmen. Eine genauere Untersuchung der Substitutionsreaktion erfolgt im Teil B III.

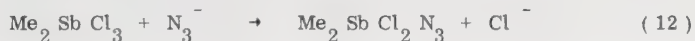
NMe_4SCN zeigte unter den angewendeten Versuchsbedingungen keine Reaktion mit Dimethylantimontrichlorid; die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Valenzschwingung blieb unverändert [$\nu(\text{C}=\text{N})$ bei 2060 cm^{-1} [29]]. Hier reicht die Acidität des Me_2SbCl_3 bzw. die Basizität des NMe_4SCN nicht aus, um eine Bindung zu bilden.

III. Reaktionen von $(\text{CH}_3)_2 \text{Sb Cl}_3$
mit Na N_3 , Ag NCO , Ag NCS und Ag F

a) Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Me}_2 \text{Sb Cl}_2 \text{N}_3]$ und $[\text{Me}_2 \text{Sb Cl}_2 \text{NCO}]_2$
III IV

Mit der Absicht, den beschriebenen Ligandenaustausch möglichst vollständig ablaufen zu lassen und die entstehenden Produkte in reiner Form zu isolieren, wurden Umsetzungen mit Aziden bzw. Cyanaten mit kleinen Kationen (Na^+ , Ag^+) unternommen. Bei diesen sollte wegen den in der Einleitung erörterten Gründen eine Substitution gegenüber einer starken Addition bevorzugt sein.

Na N_3 reagiert mit $\text{Me}_2 \text{Sb Cl}_3$ bei 24-stündigem Rühren im Molverhältnis 1/1 in $\text{CH}_2 \text{Cl}_2$ gemäß folgender Gleichung:



Die Reaktion mit Ag NCO läßt sich mit guten Ausbeuten vollziehen, wenn man das Dimethylantimontrichlorid in Diäthyläther löst und mit Ag NCO im Molverhältnis



versetzt.

Nach dem Filtrieren und Abziehen der Lösungsmittel lassen sich Dimethyldichlorid-antimon-azid und -cyanat in Form farbloser, sehr hygroskopischer, unter Zersetzung bei 144°C (Azid) bzw. 112°C (Cyanat) schmelzender nadelförmiger Kristalle erhalten. Das Azid ist weder thermisch noch durch Stoß zur Explosion zu bringen. (Die Löslichkeit der Präparate in Benzol ist sehr gering.)

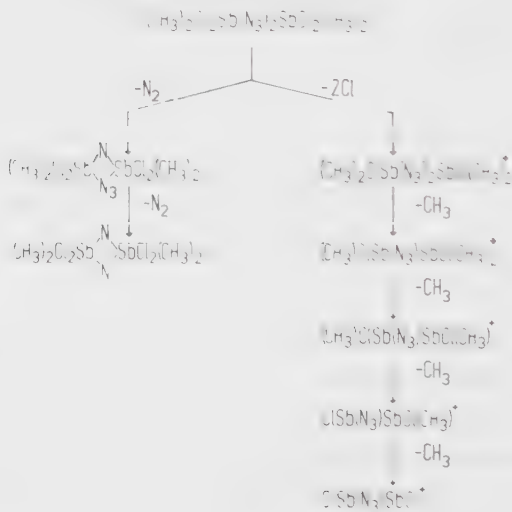
b) Massenspektren von $[\text{Me}_2 \text{Sb Cl}_2 \text{N}_3]$ und $[\text{Me}_2 \text{Sb Cl}_2 \text{NCO}]_2$
III IV

Da die Löslichkeit der Präparate in Benzol nur sehr gering ist, wurde auf kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen verzichtet und dafür die Massenspektren unter verschiedenen Versuchsbedingungen studiert. Im Massenspektrum des Azids III läßt sich bei optimalen Versuchsbedingungen (70 eV , 270°C) als größter Massenpeak das um zwei Cl-Atome ärmere, dimere Molekülion identifizieren.

Eindeutigkeit der Zuordnung ergibt sich aus dem Vergleich der theoretischen und experimentellen Intensitätsverteilung der beteiligten wichtigsten Isotope:

^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{35}Cl , ^{37}Cl , die für das vorliegende Problem 1.0 / 2.13 / 1.62 / 0.51 / 0.06 / beträgt und mit dem Experiment mit 1.0 / 2.0 / 1.6 / 0.5 / hinreichend gut korreliert (der Peak mit der relativen Intensität 0.06 ließ sich nicht beobachten). Der weitere Abbau des Azids III vollzieht sich im wesentlichen nach dem Fragmentierungsmuster von Schema 1.

Schema 1



Die Vielzahl der beobachteten Fragmente mit dimerem Molekülgerüst offenbart eine erstaunliche Stabilität der Azidobrücken. Die Lage der Peaks der wichtigsten Ionen (siehe auch Schema 1) sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

$(\text{CH}_3)_2\text{Cl Sb (N}_3)_2\text{ Sb Cl (CH}_3)_2^+$	456, 458, 462, 462 m/e
$(\text{CH}_3)_2\text{ Cl Sb (N}_3)_2\text{ Sb Cl (CH}_3)_2^+$	441, 443, 445, 447 m/e
$(\text{CH}_3)_2\text{ Cl Sb (N}_3)_2\text{ Sb Cl (CH}_3)_2^+$	426, 428, 430, 432 m/e
$\text{Cl Sb (N}_3)_2\text{ Sb Cl (CH}_3)_2^+$	411, 413, 415, 417 m/e
$\text{Cl Sb (N}_3)_2\text{ Sb Cl}^+$	396, 398, 400, 402 m/e
$(\text{CH}_3)_2\text{ Cl}_2\text{ Sb} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N}_3 \diagup \end{array} \text{ Sb Cl}_2(\text{CH}_3)_2^+$	498, 500, 502, 504 m/e
$(\text{CH}_3)_2\text{ Cl}_2\text{ Sb} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{ Sb Cl}_2(\text{CH}_3)_2^+$	470, 472, 474, 476 m/e

Die berechnete Intensitätsverteilung für die beiden letzten Ionen lautet :

$\frac{1.0}{2.77} / \frac{3.09}{1.77} / \frac{0.55}{0.089} / \frac{0.006}{0.006} /$. Im Experiment sind nur vier Signale zu beobachten, da die Gesamtintensität der Peaks nur von mittlerer Stärke ist.

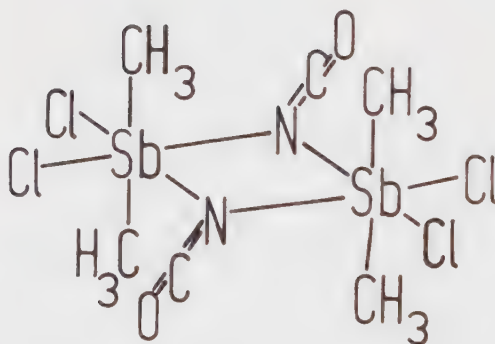
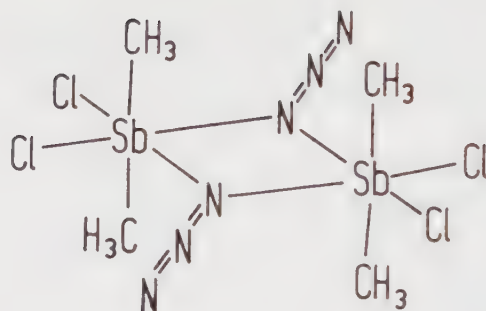
Demgegenüber ließen sich unter denselben Versuchsbedingungen für das Cyanat IV nur zwei sichere Molekülfragmente mit dimerem Molekülgerüst auffinden:

$[\text{Me Cl Sb (NCO)}_2\text{ Sb Cl Me}]^+$ und $[\text{Me}_2\text{ Cl}_2\text{ Sb (NCO) Sb Cl}_2\text{ Me}_2]^+$.

Danach ist jedoch auch für das Cyanat eine dimere Struktur zweifelsfrei belegt.

Nach den obigen Befunden kann man beiden Präparaten dimere Strukturen zuweisen (III und IV), bei denen nach den Ergebnissen der Schwingungsspektren (s.u.) die Antimonatome über N-Brücken miteinander verknüpft sind.

Fig. 6



c) Schwingungsspektren von $[\text{Me}_2\text{SbCl}_2\text{N}_3]_2$ und $[\text{Me}_2\text{SbCl}_2\text{NCO}]_2$

III

IV

Neben den zahlreichen theoretisch möglichen Strukturen, die durch die verschiedene Verteilung der Cl- und CH_3 -Liganden zustandekommen, sind für die Symmetrie der Moleküle III und IV die Teilsymmetrien der Sb_2N_2 -Ringe von Bedeutung. So kommen die zentrosymmetrischen Punktgruppen D_{2h} und C_{2h} nur bei Vorliegen planarer Ringe in Betracht, bei D_{2h} liegen auch die übrigen, am Stickstoff gebundenen Atome in der Ringebene, bei C_{2h} sind β - und γ -Atome (III) bzw. C- und O-Atome (IV) gegensinnig gegen die Ringebene geneigt, ein Strukturtyp, der bei $[\text{Cl}_4\text{SbN}_3]_2$ realisiert ist [40].

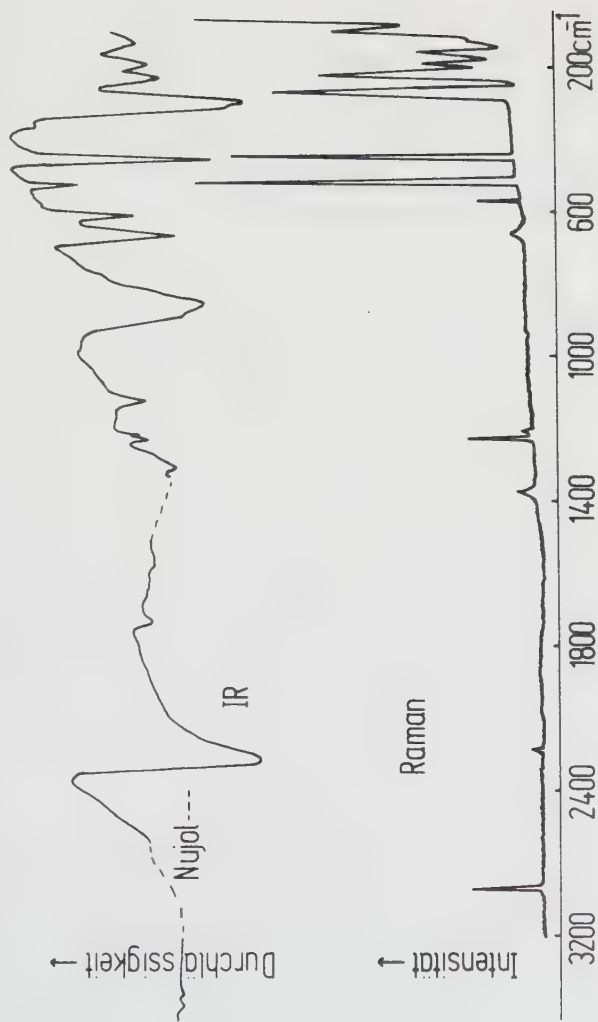
Bei Vorliegen nichtebener Ringe kann die Symmetrie höchstens C_{2v} betragen, jedoch sprechen die schwingungsspektroskopischen Befunde (s.u.) für eine sehr hohe Symmetrie und damit planare Ringe.

In Tabelle 3 sind die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen III und IV mit den Zuordnungsvorschlägen enthalten; die Abbildungen 3 und 4 geben die Schwingungsspektren wieder. Für die Zuordnung der Banden zu charakteristischen Schwingungen wurden als Vergleichsspektren neben dem Schwingungsspektrum von $[Cl_4 Sb N_3]_2$ [41,40] auch die Spektren verschiedener Methylantimonverbindungen, insbesondere $(CH_3)_3 Sb X_2$ ($X = F, Cl$ u.a.) [22,42], $(CH_3)_2 Sb Cl_3$ [16], $(CH_3)_3 Sb$ [5], $(CH_3)_5 Sb$ [43] und $[(CH_3)_4 Sb]^+$ [5] zum Vergleich herangezogen.



Abb. 3: Schwingungsspektrum von $[\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{SbN}_3]_2$ (III).

Abb. 4



Schwingungsspektrum von $[\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{SbNCO}]_2$ (IV)

Die zentrosymmetrischen Strukturen der Punktgruppen C_{2h} und D_{2h} erfordern Alternativverbot in den beiden spektroskopischen Effekten. Man erkennt, daß dies in nennenswertem Ausmaß nur im langwelligen Teil zu beobachten ist und somit erfahrungsgemäß nur für die Gerüstschwingungen zutrifft. Dagegen lassen sich z.B. die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen als weitgehend ungekoppelt zueinander behandeln, so daß sie in den Spektren zufällig entarten. Die Schwingungen des $\rho(CH_3)$ -Typs sind nur in den IR-Spektren erkennbar; sie sind allgemein in den Raman-Spektren mit höchstens geringen Intensitäten beobachtbar.

c)

1) Schwingungen der N_3 - und NCO-Gruppen

Für die beiden N_3 -Gruppen von III, deren α -N-Atome mit den Antimonatomen einen ebenen Ring bilden, sind sowohl für $\nu_{as}(N_3)$ als auch für $\nu_s(N_3)$ je eine Gleichtakt-(Raman)- und je eine Gegentakttschwingung (IR) zu erwarten. Das Analoge gilt für die NCO-Gruppen von IV. Wenngleich die Frequenzlagen dieser Banden das Alternativverhalten nicht eindeutig belegen, so gilt das jedoch sehr exakt für die Anzahl dieser Schwingungen, die bei Vorliegen eines nichtebenen Ringes oder einer die Symmetrie erniedrigenden asymmetrischen Ligandenverteilung in beiden Effekten je paarweise auftreten müßten. Die eindeutige Zuordnung von $\nu_s(N_3)$ im IR-Spektrum zu der Bande bei 1250 cm^{-1} ergibt sich aus der Beobachtung der charakteristischen Oberschwingung bei 2480 cm^{-1} , sowie aus dem Kombinationston mit $\nu_{as}(N_3)$ bei 3320 cm^{-1} . Gegenüber $[Cl_4 Sb N_3]_2$ weisen die (N_3) -Valenzschwingungen von III keine auffälligen Besonderheiten auf.

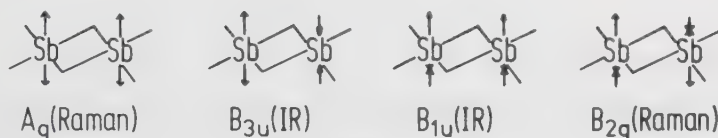
Da sich zwischen den in Betracht kommenden Punktgruppen C_{2h} und D_{2h} schwingungsspektroskopisch nicht unterscheiden läßt, bleibt die Frage zu beantworten, ob die Elementarzelle nicht gegebenenfalls beide Molekülsymmetrien enthält, wie STRÄHLE kürzlich kristallographisch für das Beispiel $[Cl_4 Ta N_3]_2$ zeigen konnte [44]. In diesem Fall ergab das Schwingungsspektrum zwei jeweils getrennt voneinander liegende (N_3) -Valenzschwingungen, die sich den beiden Molekülformen zuordnen ließen. In den hier behandelten Fällen III und IV sprechen die Spektren für das Vorliegen nur jeweils einer Symmetrie.

c)

2) (Sb Cl) - Valenzschwingungen

Für die Festlegung der (Sb Cl)-Valenzschwingungen kommt nach allen spektroskopischen Erfahrungen [42, 22, 5, 45] ausschließlich der Bereich zwischen $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ in Betracht. Es fällt auf, daß in den Schwingungsspektren von III und IV zwar je zwei (Sb Cl)-Valenzschwingungen im IR- und Raman-Spektrum auftreten, jedoch keine nennenswerten Frequenzunterschiede beobachtet werden können (siehe Tab. 3). Demgegenüber läßt sich bei den (Sb Cl)-Valenzschwingungen das geforderte Alternativverbot eindeutig feststellen (s.u.). Dieser Sachverhalt hängt offensichtlich mit den verschiedenen Punktlagen der Liganden CH_3 und Cl zusammen. Die insgesamt 4 möglichen (Sb Cl)-Valenzschwingungen gehören den Rassen A_g , B_{3u} , B_{2g} und B_{1u} an; ihre angenäherten Symmetriekoordinaten sind wie folgt:

Fig. 7



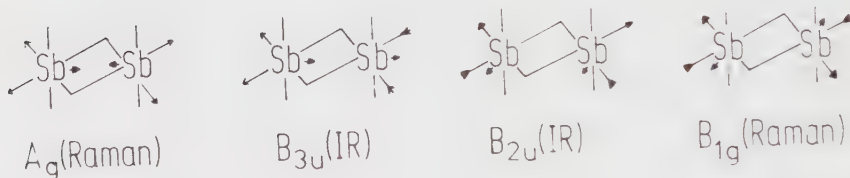
Bei den Schwingungen der Rassen A_g und B_{3u} bleiben die Sb-Atome in Ruhe, eine Kopplung in nennenswertem Ausmaß mit Ringschwingungen und Schwingungen der Cl-Liganden findet nicht statt. Die Schwingungen sind daher praktisch energieggleich, was für III durch die Beobachtung der Banden bei 519 cm^{-1} (IR) und 518 cm^{-1} (Raman) bestätigt wird. Entsprechendes gilt für IV mit den Banden $528/520 \text{ cm}^{-1}$. Dagegen sind bei den Schwingungen der Rassen B_{1u} und B_{2g} die Sb-Atome wegen ihres asymmetrischen Charakters in merklichem Ausmaß an der Schwingungsamplitude beteiligt, und zwar mit jeweils vergleichbarer Auslenkung, so daß die Kopplungseinflüsse durch andere Schwingungen endlich sein werden. Dies führt wiederum zu zwei nahezu energieggleichen Schwingungen, beobachtbar bei III mit den Banden $575/565 \text{ cm}^{-1}$ und bei IV mit dem Bandenpaar $579/571 \text{ cm}^{-1}$.

c)

3) (Sb Cl) - Valenzschwingungen

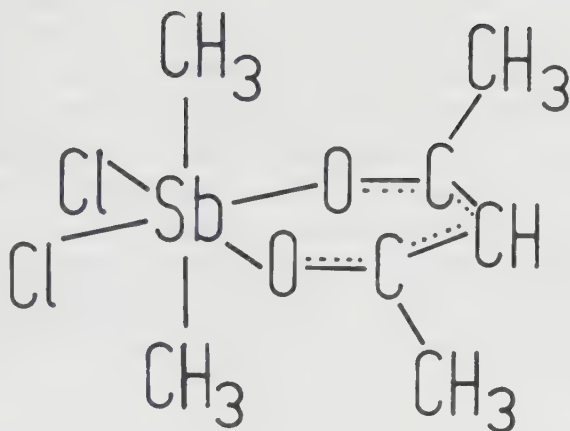
Anders liegen die Verhältnisse bei den in der Molekülebene befindlichen Cl-Liganden. Ihre Valenzschwingungen lassen sich durch die folgenden, angenäherten Symmetriekoordinaten beschreiben:

Fig. 8



Bei diesen Schwingungen nehmen die Sb-Atome in allen Fällen an der Schwingungsamplitude teil, und zwar in jeweils verschiedener Weise und unterschiedlichem Ausmaß. Der Einfluß der Kopplungen durch die Ringschwingungen ist daher jeweils merklich verschieden, so daß man mit der Beobachtung energieungleicher Schwingungen rechnen kann. Der starken IR-Absorption bei 293 cm^{-1} entspricht keine Bande im Raman-Effekt, während die sehr intensive Raman-Streulinie bei 270 cm^{-1} mit keiner IR-Bande koinzidiert. Ganz entsprechendes läßt sich in den Spektren des Cyanats IV beobachten. Diese Befunde sind eine wichtige spektroskopische Stütze für die in den Verbindungen III und IV vorgeschlagene Ligandenverteilung. Eine analoge Anordnung von CH_3 - und Cl-Liganden wird aufgrund von Protonenresonanz- und IR-Spektren in den monomere Chelate bildenden Verbindungen Dimethyldichloroantimonacetylacetonat [46, 47, 36] und Dimethyldichloroantimonoxinat [23] angenommen.

Fig. 9



c)

4) (Sb_2N_2) - Ringschwingungen und Deformationsschwingungen

Eine genauere Festlegung der (Sb_2N_2)- Ringschwingungen und der Deformationsschwingungen der SbCl_2 - und SbMe_2 -Gruppen erweist sich als weitaus schwieriger. Geht man davon aus, daß mit Ausnahme der inneren Schwingungen von (N_3) - und (NCO)-Gruppen praktisch alle von Schwingungen der Liganden CH_3 und Cl herrührenden Banden von III und IV miteinander vergleichbare Frequenzlagen und Intensitäten aufweisen (siehe Tab.3), so verbleiben für die (Sb_2N_2)- Ringvalenzschwingungen nur die in beiden Effekten sehr intensiven Maxima für III bei 419 cm^{-1} (IR)/ 418 cm^{-1} (Raman), bzw. für IV bei 453 (IR)/ 448 cm^{-1} (Raman), die als einzige eine merkbare Differenz in den Frequenzlagen aufweisen. Ihr Auftreten mit großen Intensitäten im IR- und Raman-Effekt läßt auf zufällige Entartung schließen.

Im Deformationsschwingungsbereich kann die in Tabelle 3 getroffene Zuordnung wegen fehlender Vergleichsspektren nur qualitativ sein; jedoch belegt das im Bereich unterhalb 300 cm^{-1} beobachtete, sehr deutlich ausgeprägte Alternativverhalten die zentrosymmetrischen Strukturen von III und IV.

d) Reaktionen mit Ag NCS und Ag F

Ag NCS bzw. Ag F sollten in ähnlicher Weise wie Ag NCO mit Dimethylantimontrichlorid reagieren (siehe III a)). Versuche, unter ähnlichen Bedingungen Thiocyanato- bzw. Fluoroderivate des Me_2SbCl_3 zu erhalten, schlugen jedoch fehl. Bei Ag NCS reicht die Basizität des SCN^- -Ions vermutlich nicht aus, um den ersten Reaktionsschritt zum Addukt einzuleiten (siehe II b)). Substituierte Fluor-Chlor-Derivate bzw. reine Fluoroderivate des Me_2SbCl_3 konnten ebenfalls nicht dargestellt werden, vermutlich weil die Löslichkeit des Ag F in Diäthyläther zu gering ist. DOAK und LONG berichten über die Darstellung von Me_2SbF_3 in alkoholischer Lösung durch Zugabe von wäßriger Ag F-Lösung. Das Präparat wurde bisher nur IR-spektroskopisch charakterisiert [48].

IV. Reaktionen von MeSbCl_4 mit $\text{NMe}_4^+ \text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{CN}^-, \text{F}^-, \text{N}_3^-, \text{NCO}^-, \text{SCN}^-$) bzw. NaN_3

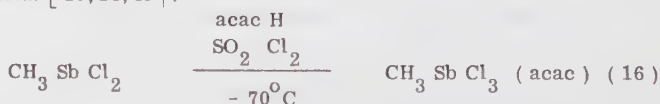
Methylantimontetrachlorid ist bisher noch nicht in reiner Form synthetisiert und untersucht worden. Es entsteht aber sicherlich durch Chlorierung von Methylantimon-dichlorid nach folgender Gleichung [1]:



MeSbCl_4 ist sehr instabil und zersetzt sich schon weit unter 0°C unter Abspaltung von Methylchlorid:

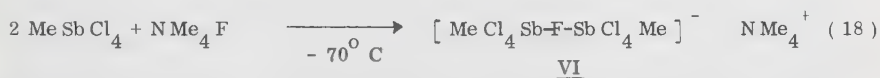
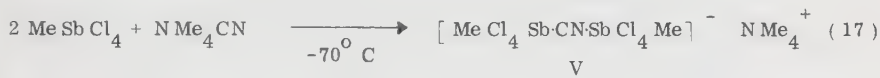


Um die Verbindung durch Donator-Acceptorbildung zu stabilisieren, wurde bei tiefen Temperaturen MeSbCl_4 als Zwischenprodukt in Lösung dargestellt und mit Chelatbildnern umgesetzt [23, 24, 49].



Es konnten jedoch bisher nur Substitutionsprodukte des MeSbCl_4 isoliert und untersucht werden.

Durch die Reaktion mit Lewis-Basen sollte die Stabilität von MeSbCl_4 erhöht werden und so besser für spektroskopische Untersuchungen geeignet sein. Diese Vermutung wurde durch die Praxis bestätigt. Eine Lösung von CH_3SbCl_2 in etwa 50 ml CH_2Cl_2 wird bei -70°C durch Zugabe von einer stöchiometrischen Menge SO_2Cl_2 chloriert. In der Lösung befinden sich nach der Chlorierung CH_3SbCl_4 , SO_2 und CH_2Cl_2 ; bevor man NMe_4CN bzw. NMe_4F hinzugibt, wird das SO_2 im H.V. entfernt. Die heterogene Reaktion ist nach 24-stündigem Rühren bei -70°C beendet. Der farblose Niederschlag läßt sich mit einer G_4 -Umkehrfritte abtrennen und im H.V. trocknen. Die Hauptreaktion von MeSbCl_4 mit NMe_4CN bzw. NMe_4F verläuft nach Gleichung (17) und (18).



Die Substanzen V und VI konnten jedoch nicht in voller Reinheit erhalten werden, da Nebenreaktionen (Substitution, Redoxreaktionen) nicht völlig ausgeschlossen werden konnten.

Dies ist auch der Fall bei den beiden Reaktionen von NMe_4N_3 und NMe_4NCO mit MeSbCl_4 ; hierbei bilden sich überwiegend unverbrückte Methylchloroantimonazido- bzw. -cyanatokomplexe:



Die Substanzen V, VI und VII sind thermisch relativ stabil: V Fp: 92°C (unter Zersetzung), VI Fp: 114°C (unter Zersetzung), VII Fp: 118°C (unter Zersetzung).

Es ließen sich daher IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen durchführen.

Aus der gegenüber CH_3SbCl_4 nach der Adduktbildung $[\text{CH}_3\text{SbCl}_4\text{X}]^-$ deutlich erhöhten Stabilität läßt sich folgern, daß die leichte Abspaltung von CH_3Cl aus CH_3SbCl_4 mit der Koordinationslücke am Antimon zusammenhängen muß.

Eine Blockierung dieser Lücke durch den Donator X behindert offensichtlich die für die CH_3Cl -Bindung notwendige Wanderung der Liganden. Die Substanzen V - VII haben keine Liganden, die im Bereich von $\nu(\text{SbCl})$ bzw. $\nu(\text{SbC})$ -Valenzschwingungen störende Banden aufweisen.

Deutlich beobachtbar, wenn auch sehr schwach, zeigt sich bei V im IR- wie im Raman-Effekt die $\nu(\text{CN})$ bei 2175 cm^{-1} ; die relativ kurzwellige Lage zeigt ohne Zweifel die Brückenfunktion der CN-Gruppe an [50, 51, 52]. Ein Vergleich der $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungsfrequenzen von

	IR (cm^{-1})	RE (cm^{-1})
<u>I</u> $[\text{Me}_2\text{Cl}_3\text{Sb-CN-SbCl}_3\text{Me}_2]^-$	—	2205 s *
<u>V</u> $[\text{MeCl}_4\text{Sb-CN-SbCl}_4\text{Me}]^-$	2175 s	2175 s
<u>VIII</u> $[\text{Cl}_5\text{Sb-CN-SbCl}_5]^-$	2198 sst	2200 m

* s = schwach, m = mittel, sst = sehr stark

zeigt kein kontinuierliches Ansteigen zu kürzeren Wellenlängen, was man auf Grund eines gleichmäßigen Ansteigens der Lewis-Azidität der Antimonverbindungen erwarten würde. Es muß vermutet werden, daß die Lage der $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung (in Brückenfunktion) nicht nur von der Azidität der koordinierten Moleküle, sondern auch von deren Symmetrie und Stabilität beeinflusst wird. Die Lage der Methyl-rocking-Schwingungen im IR-Spektrum sind bei den Substanzen

V:	835 cm^{-1}	st	$\rho(\text{SbCH}_3)$
VI:	840 cm^{-1}	st	$\rho(\text{SbCH}_3)$
VII:	848 cm^{-1}	st	$\rho(\text{SbCH}_3)$

fast lagekonstant und lassen sich mit den gefundenen Werten für Me_2SbCl_3 (853 cm^{-1} , st) [48] in Einklang bringen.

Im Bereich der $\nu(\text{SbC})$ -Valenzschwingungen ($500 - 600\text{ cm}^{-1}$) [45] tritt bei Substanz VI auch die $\nu_{\text{as}}(\text{SbFSb})$ -Valenzschwingung auf: (588 cm^{-1} , sst, IR; 572 cm^{-1} , ss, RE). Sie unterscheidet sich von den übrigen Banden in dieser Region in charakteristischer Weise, so daß an ihrer Zuordnung keine Zweifel bestehen.

Weitere Banden des Komplexes VI in diesem Bereich liegen bei:

IR: 560 cm^{-1} , s; 543 cm^{-1} , Sch, s; 520 cm^{-1} , m;

RE: 528 cm^{-1} , st; 505 cm^{-1} , st;

$[\text{MeCl}_4\text{SbCN SbCl}_4\text{Me}]^- \text{NMe}_4^+$ hat im Bereich von $500 - 600\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum eine Bande bei 525 cm^{-1} (s); im Raman-Effekt ebenfalls bei 525 cm^{-1} (m-st), mit einer sehr schwachen Schulter bei 500 cm^{-1} . Diese Befunde deuten darauf hin, daß die $\nu(\text{SbCl})$ -Valenzschwingungen in diesen Komplexen bei $520 - 530\text{ cm}^{-1}$ liegen sollten.

Der $\nu(\text{SbCl})$ -Valenzschwingungsbereich ist auffällig bandenarm:

(VI): IR: 335 cm^{-1} , (Sch), m; 320 cm^{-1} , sst; 280 , (Sch), m;

RE: 325 cm^{-1} , sst; 295 cm^{-1} , st; 268 cm^{-1} , st;

Das Alternativverbot in diesem Bereich, sowie die Anzahl der Valenzschwingungen deuten auf eine zentrosymmetrische Struktur der Komplexe hin (D_{4h} , C_{2h}).

Bei einer Symmetrie von C_{2h} erwartet man 4 (SbCl)-Valenzschwingungen im IR-Spektrum, alternativ zu 4 Schwingungen im Raman-Effekt. Die Entartung von E_u und E_g wäre aufgehoben. Die Ergebnisse der IR- und Raman-Spektren deuten mit jeweils drei Banden auf die Symmetrie D_{4h} hin, folgende Schwingungen werden erwartet: $A_g(\text{RE})$, $A_u(\text{IR})$, $B_g(\text{RE})$, $B_u(\text{IR})$, $E_u(\text{IR})$, $E_g(\text{RE})$.

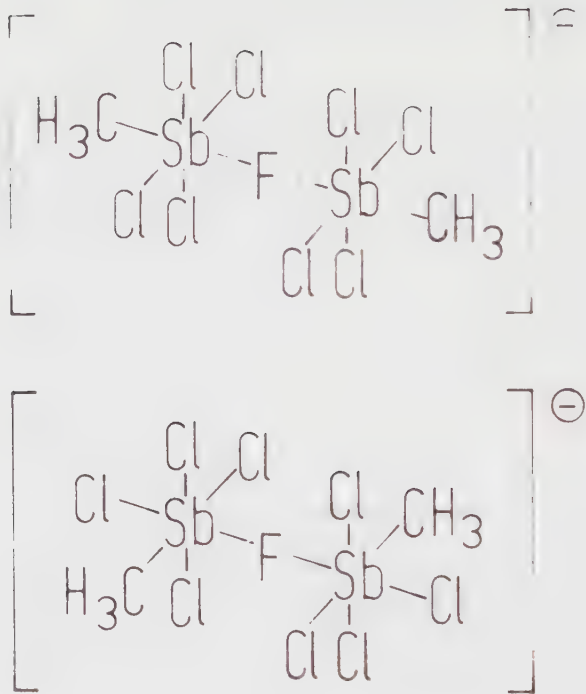
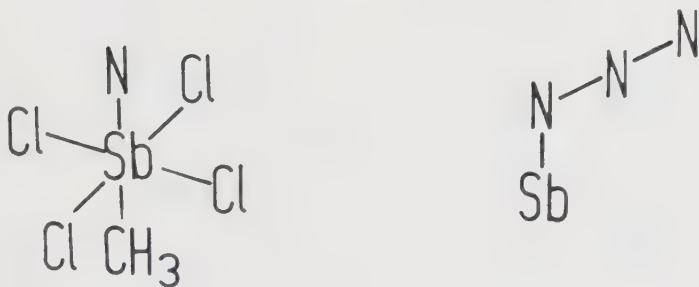


Fig. 10

In anderen Verbindungen, wie $R\text{SbCl}_3\text{Acac}$ ($R = \text{Ph, Me, Et}$) wird auch die äquatoriale Position vom organischen Rest R besetzt [49].

Für $[\text{Me Cl}_4 \text{ Sb N}_3]^- \text{ NMe}_4^+$ (VII) ergeben sich zwei isomere Strukturmöglichkeiten: Methyl- und Azidogruppe stehen entweder cis oder trans zueinander. In beiden Fällen ist die Symmetrie des Gesamtmoleküls C_s , da der Bindungswinkel am α -N-Atom der Azidogruppe nicht 180° beträgt. Für den Fall, daß Methyl- und Azidogruppe trans zueinanderstehen, läßt sich die "Teilsymmetrie" C_{4v} diskutieren [33].

Fig. 11



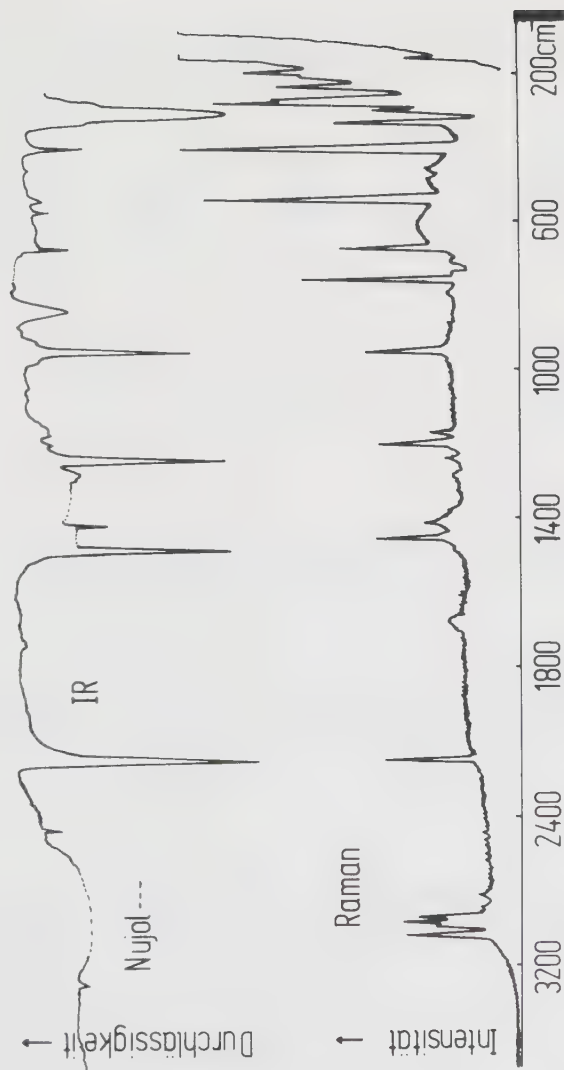
Das Schwingungsspektrum von (VII) ist in Abb.5 dargestellt und wird mit den Zuordnungen in Tab.4 wiedergegeben.

Die Valenzschwingungen der Azidogruppe sind mit $\nu_{as} = 2099$ und ν_s bei 1240 cm^{-1} zu erkennen und eindeutig zuzuordnen; sie liegen im gleichen Bereich wie bei anderen molekularen Aziden [54,55,33].

Die Werte für die $\nu(\text{Sb Cl})$ -Valenz- bzw. $\rho(\text{Sb CH}_3)$ -Schwingung liegen im oben genannten Bereich anderer Methylantimonverbindungen [Lit. s.o.]. Unter Berücksichtigung der Anzahl der beobachteten (Sb Cl) -Valenzschwingungen läßt sich die Zuordnung besser unter Zugrundelegung der "Teilsymmetrie" C_s verstehen. Bei C_{4v} erscheinen drei Schwingungen im Raman-Effekt (A_1, B_1, E) und zwei im IR-Spektrum (A_1, E); dies ist bei (VII) nicht der Fall.

Es können vier ν (Sb Cl) -Valenzschwingungen im Raman- wie im IR-Spektrum zugeordnet werden (siehe Tab.4); sie haben annähernd dieselben Wellenzahlen wie ähnliche Antimonhalogenokomplexe (z.B. $[\text{Cl}_5\text{SbN}_3]^- \text{K}^+$) [33]. Auch die ν (Sb N) -Valenzschwingung, die der Wellenzahl 401 cm^{-1} zuzuschreiben ist, sowie die beiden Deformationsschwingungen der Azidogruppe bei 671 und 572 cm^{-1} liegen bei bekannten, charakteristischen Werten [33, siehe weitere Literatur dort].

Abb. 5



Schwingungsspektrum des Azidokomplexes von Methylantimontrichlorid.

Tabelle 4: Schwingungsspektrum von $[\text{Me Cl}_4 \text{ Sb N}_3]^- \text{ N Me}_4^+$ (VII)

VII				
cm^{-1} IR	Intensität	cm^{-1} Raman	Intensität	Zuordnung
3300	ss *			$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}} (\text{N}_3)$
2463	ss			$2 \cdot \nu_{\text{s}} (\text{N}_3)$
		3038	s	} $\nu (\text{CH}_3)$
		2985	s	
		2964	s	
		2940	s	
		2930	s	
		2102	(Sch)	
2099	ss†	2099	s	$\nu_{\text{as}} (\text{N}_3)$
		2008	ss	
		1990	ss	
		1675	ss (hr)	
1475	ss†			} $\delta_{\text{as}} (\text{CH}_3)$
		1455	s	
1415	s	1415	ss	
1240	ss†	1240	ss	$\nu_{\text{s}} (\text{N}_3)$
1200	ss	1200	s	$\delta_{\text{s}} (\text{CH}_3)$
		1120	ss	

950	sst	950	s	$\nu_{as} (NC_4) (F_2)$
848	m (br)			$\rho (Sb-CH_3)$
671	s-m	754	m	$\nu_s (NC_4) (A_1)$
		672	m	$\delta (N_3)$
		600	ss (br)	
572	s			$\nu (N_3)$
543	s	542	st	$\nu (Sb-C)$
		487	ss	
		472	ss	
455	ss	458	ss	$\delta (NC_4) (F_2)$
401	m	401	sst	$\nu (Sb-N)$
337	(Sch)	336	st	}
308	sst	302	m	
283	(Sch)	283	sst	
270	(Sch)	274	st (Sch)	
		238	st	$\delta (SbNN)$
		200	st	
		160	m	

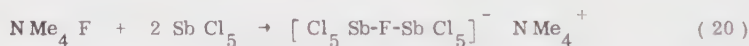
IR- und Raman-Spektrum der Cyanatoverbindung sehen dem der Azidoverbindung sehr ähnlich; da der Cyanatokomplex nur stark verunreinigt erhalten werden konnte, wird auf eine weitere Diskussion verzichtet.

NMe_4SCN reagiert unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht mit MeSbCl_4 . Bei Reaktionen von NaN_3 mit MeSbCl_4 in CH_2Cl_2 sowie SO_2 bei -70°C konnten nur Zersetzungsprodukte bzw. nicht umgesetztes NaN_3 identifiziert werden.

V. Reaktionen von SbCl_5 mit NMe_4CN und NMe_4F

- a) Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Cl}_5\text{Sb-CN-SbCl}_5]^- [\text{NMe}_4]^+$ (VIII) und $[\text{Cl}_5\text{Sb-F-SbCl}_5]^- [\text{NMe}_4]^+$ (IX)

Zur Darstellung der Pentachloroantimon-Komplexe werden die feingepulverten Tetramethylammoniumsalze 96 h bei Raumtemperatur im Überschuß von SbCl_5 gerührt; SbCl_5 dient somit gleichzeitig als Lösungsmittel. Die Reaktion verläuft mit hohen Ausbeuten nach dem Schema folgender Gleichung:



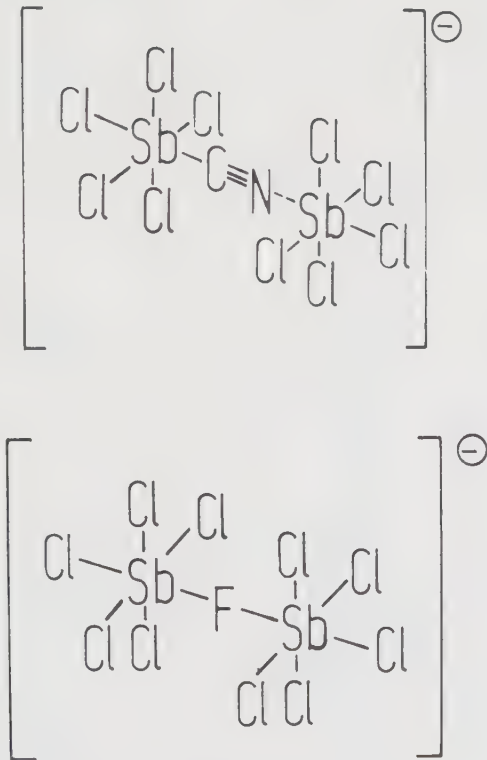
Die feinkristallinen, farblosen Komplexe lassen sich durch Filtration abtrennen und im Ölpumpenvakuum vom restlichen SbCl_5 befreien. Die sehr hygroskopischen und aggressiven Substanzen schmelzen zwischen 110° und 130°C unter Zersetzung. Zweifellos ist für die Bildung dieser Komplexe die Größe des Kations $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ von Bedeutung, da z.B. KCN mit SbCl_5 nur ein 1:1-Addukt zu bilden vermag [33].

- b) Schwingungsspektren von $[\text{Cl}_5\text{Sb-CN-SbCl}_5]^- [\text{NMe}_4]^+$ (VIII) und $[\text{Cl}_5\text{Sb-F-SbCl}_5]^- [\text{NMe}_4]^+$ (IX)

Tabelle 5 enthält die Bandenmaxima der IR- und Raman-Spektren der Komplexe (VIII) und (IX) mit den Zuordnungsvorschlägen. Die IR-Spektren wurden im Bereich von $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ vermessen. Als Vergleichswerte wurden die Spektren folgender Verbindungen herangezogen: $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ [32], $\text{K}[\text{SbCl}_5\text{CN}]$ [33], $(\text{VO}_2\text{Sb}_2\text{F}_{11})$ [34], $(\text{Se}_4\text{Sb}_2\text{F}_{11})$ [38].

Für die schwingungsspektroskopische Beurteilung der Strukturen der komplexen Anionen von IX und X sind insbesondere die in einem charakteristischen Bereich der Spektren auftretenden Sb-Cl-Valenzschwingungen von Bedeutung. Im Bereich von $240 - 380 \text{ cm}^{-1}$ wird ein deutlich wahrnehmbares Alternativverhalten festgestellt, so daß die Annahme zentrosymmetrischer Strukturen wahrscheinlich ist.

Fig.12

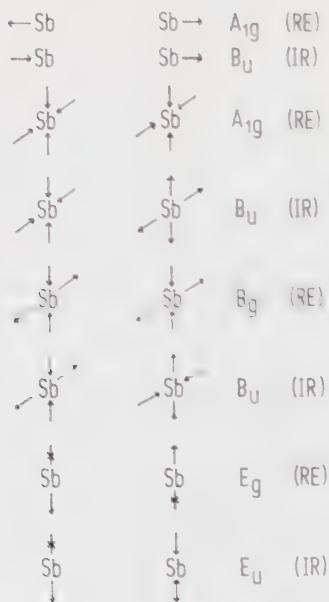


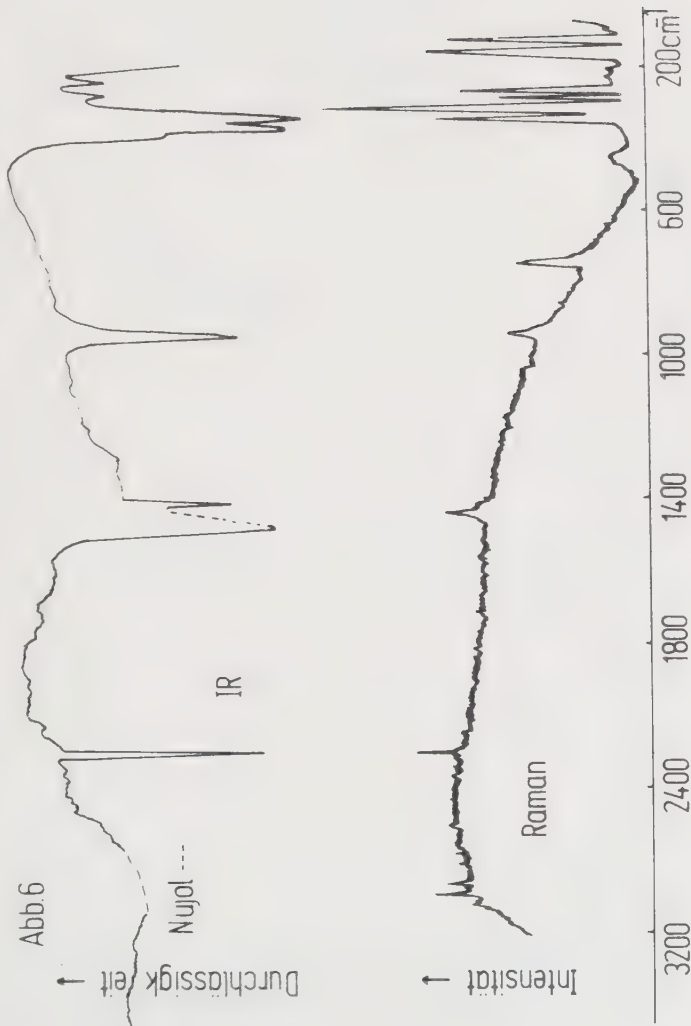
Bei IX kann das streng genommen nur Pseudosymmetrie (D_{4h}) bedeuten, doch lassen sich nach entsprechenden spektroskopischen Erfahrungen an anderen CN-verbrückten Komplexen [50, 51] die Spektren auf der Grundlage eines Pseudosymmetriezentrums verstehen.

Nicht auszuschließen ist ein möglicher Diäderwinkel der beiden $SbCl_5$ -Gruppen, der eine entsprechende Symmetrierniedrigung erzeugen würde; bei dem Fluorokomplex ist zusätzlich die Möglichkeit einer Abweichung der als gestreckt angenommenen Sb-F-Sb-Brücke zu berücksichtigen. Auf solche, die Gesamtsymmetrie nur wenig störende Einflüsse, reagiert die Schwingungsspektroskopie nach allen Erfahrungen nicht sensibel genug. Dennoch lassen sich die Spektren auf der Grundlage von D_{4h} -Symmetrien zuordnen; dies ist bei den Zuordnungsvorschlägen der Tabelle 5 zugrundegelegt.

Zum näheren Verständnis seien im folgenden die angenäherten Symmetriekoordinaten der Sb-Cl-Valenzschwingungen wiedergegeben.

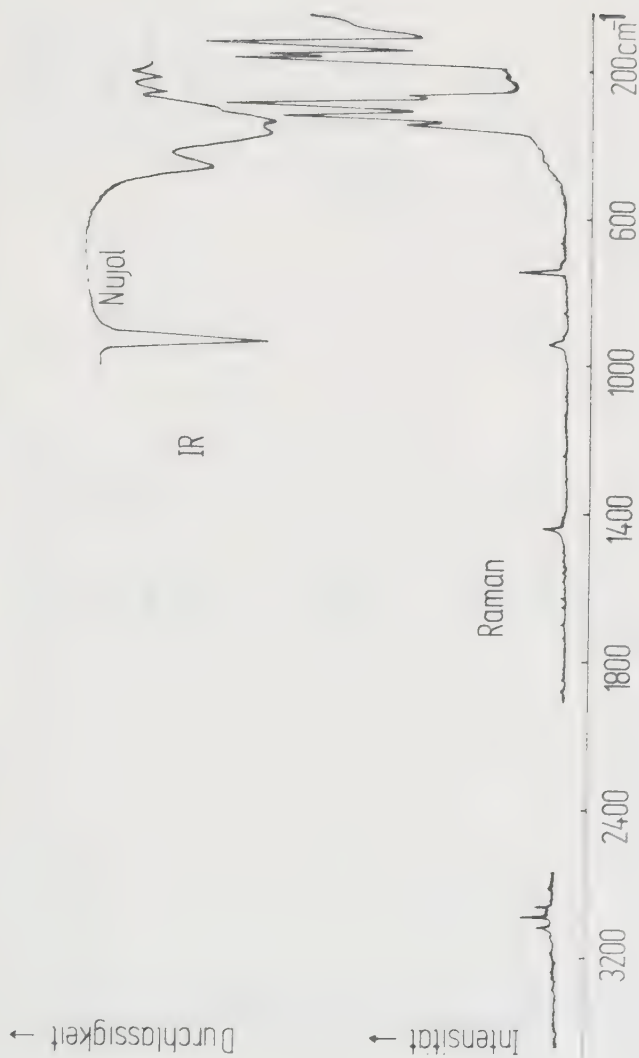
Fig. 13





Schwingungsspektrum des Cyanokomplexes von Antimonpentachlorid.

Abb 7



Schwingungsspekt rum des Fluorokomplexes von Antimonpentachlorid.

Tabelle 5: Schwingungsspektren des Cyano- und Fluorokomplexes von Antimonpentachlorid

$\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Cl}_5\text{Sb-CN-SbCl}_5$ cm ⁻¹			$\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Cl}_5\text{Sb-F-SbCl}_5$ cm ⁻¹			Zuordnung		
IR			IR			IR		
Raman			Raman			Raman		
3018	m	ss	3010	m	ss	}		
2980	—	ss	2980	—	s			
2920	—	ss	2930	—	s			
2198	sst	m				}		
1478	sst	—	1478	sst				
1440	—	m	1450	—	ss, Sch	}		
1420	m	Sch	1440	—	m			
			1420	m	Sch			
952	st					}		
945	st	s, br	945	st	s, br			
749	—	m	744	—	m			
741	—	m	730	—	ss, Sch	}		
450	—	ss, br	473	st	—	}		
400	m, Sch	—	450	—	ss			
378	sst	—	378	sst		}		
350	sst	—						

345	—	m-st	350	—	m	ν (Sb Cl ₂) (B _g)
			345	sst	—	ν (Sb Cl ₄) (B _u)
321	—	sst	330	—	sst	ν (Sb Cl ₄) (A _{1g})
			298	—	sst	ν (Sb Cl) (A _{1g})
295	s	—	278	m	—	ν (Sb Cl ₄) (E _u)
288	—	s				ν (Sb Cl ₄) (E _g)
272	—	m				ν (Sb Cl) (A _{1g})
			270	—	m	ν (Sb Cl ₄) (E _g)
240	m	—	232	m	—	ν (Sb Cl) (B _u)
230	—	ss	220	—	ss	δ (Sb-X-Sb)
212	ss					
170	—	Sch	175	—	st	} δ (Sb Cl)
162	—	m	165	—	st	
130	—	m	145	—	st	
95	—	ss	90	—	s	

*) sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit

Die Spektren sind im Bereich der Gerüstschwingungen bandenarm, was mit der angenommenen hohen Symmetrie korreliert. Bei Vorliegen von Zentrosymmetrie (D_{4h}' bzw. D_{4h}) für die komplexen Anionen (IX) und (X) sind von den insgesamt zehn (Sb Cl)-Valenzschwingungen je vier im IR- und Raman-Spektrum zu erwarten.

Im (Sb Cl)-Valenzschwingungsbereich beobachtet man z.B. bei (IX) sowohl im IR-Effekt als auch im Raman-Spektrum je vier Bandenmaxima, von denen jeweils zwei fast koinzidieren; dies sollte auf zufällige Entartung zurückgeführt werden, z.B. läßt sich Koinzidenz zwischen A_{1g} und B_u verstehen (s.o.) (350 cm^{-1} IR; 345 cm^{-1} RE; 295 cm^{-1} IR; 288 cm^{-1} RE); alle übrigen Banden treten alternativ auf (siehe Tab.5).

Für die Sb (CN) Sb-Valenzschwingung mit Gegentaktschwingung kommt im IR-Spektrum von (IX) nur die Absorption von 400 cm^{-1} in Betracht, sie tritt bei (X) nicht auf und liegt zugleich im Bereich von ν (Sb CN) in $K[Cl_5 Sb CN]$ (391 cm^{-1}) [33]; in $[Me_4N]_2^+ \{[(CH_3)_2 Mg^-_2 CN]^-_2\}$ liegen ebenfalls Mg-CN-Mg-Bauelemente mit der entsprechenden Absorption bei 390 cm^{-1} vor [50].

Von Interesse ist noch die Zuordnung von ν_{as} (Sb F Sb) in (X), die der starken und breiten Absorption bei 473 cm^{-1} im IR-Spektrum zuzuweisen ist; sie tritt bei (IX) nicht auf und liegt im Bereich vergleichbarer (Sb-F-Sb)-Brückenvalenzschwingungen, wie: 485 cm^{-1} ($Se_4 Sb_2 F_{11}$) [38], $\approx$ 469 cm^{-1} ($Cs Sb_2 F_{11}$) [39].

Die dargestellten Verbindungen wurden mössbauerspektroskopisch untersucht. Die Untersuchungsergebnisse werden an anderer Stelle publiziert.

C. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter reinem und trockenem Stickstoff oder im Hochvakuum durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb getrocknet und destilliert. Die eingesetzten Tetramethylammoniumsalze wurden vor jeder Reaktion gepulvert und anschließend etwa 2 h im Hochvakuum getrocknet.

I. $(\text{CH}_3)_2 \text{SbCl}_3$

Dimethylantimontrichlorid wurde nach einem von mir abgewandelten Verfahren nach SCHERER, HORNIG und SCHMIDT [30] dargestellt.

Zu einer Lösung von 18,8 g Dimethylantimonchlorid [30,53] (0,1 Mol) in 50 ml Diäthyläther werden bei -70°C 13,6 g SO_2Cl_2 (0,1 Mol) langsam unter Rühren zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei -70°C ist die Umsetzung beendet; man entfernt das entstandene SO_2 sowie den Äther im Hochvakuum. Der entstandene farblose Feststoff ist geruchlos und hygroskopisch. Er läßt sich leicht aus Diäthyläther oder Methylenchlorid zu farblosen Nadeln umkristallisieren.

II. $[(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}_3 \text{Sb-CN-SbCl}_3 (\text{CH}_3)_2]^- \text{NMe}_4^+$

0,2 g (0,002 Mol) $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{CN}$ werden mit 1,54 g (0,006 Mol) $(\text{CH}_3)_2 \text{SbCl}_3$ gelöst in 30 ml Äther, bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Man filtriert die farblosen Kristalle, wäscht mit wenig Äther und trocknet im Hochvakuum.

Ausbeute: 1,12 g = 91 % d.Th., bezogen auf $(\text{CH}_3)_2 \text{SbCl}_3$.

Fp.: $132 - 133^\circ\text{C}$ u. Zers.

III. $[(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}_3 \text{Sb-F-SbCl}_3 (\text{CH}_3)_2]^- \text{NMe}_4^+$

0,186 g (0,002 Mol) $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{F}$ werden mit 1,54 g (0,006 Mol) $(\text{CH}_3)_2 \text{SbCl}_3$ in 30 ml Äther 24 h bei Raumtemperatur gerührt; im übrigen verfährt man wie bei II.

Ausbeute: 1,15 g = 94 % d.Th., bezogen auf $(\text{CH}_3)_2 \text{SbCl}_3$.

Fp.: $117 - 118^\circ\text{C}$ u. Zers.

IV. $\left[(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{Sb N}_3 \right]_2$

1,29 g $(\text{CH}_3)_2 \text{Sb Cl}_3$ (0,005 Mol) werden mit 0,324 g feingepulvertem, bei 100°C im Vakuum getrocknetem Natriumazid (0,005 Mol) 24 h bei Raumtemperatur in 50 ml Methylenchlorid gerührt. Das entstandene NaCl wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum auf 10 ml eingengt. Die entstandenen farblosen Kristallnadeln werden filtriert und mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 85 % bezogen auf $(\text{CH}_3)_2 \text{Sb Cl}_3$.

Fp.: $143 - 144^\circ\text{C}$ u. Zers.

V. $\left[(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{Sb NCO}^- \right]_2$

Man rührt eine Lösung von 1,032 g $(\text{CH}_3)_2 \text{Sb Cl}_3$ (0,004 Mol) in 50 ml Diäthyläther mit 0,599 g AgNCO (0,004 Mol). Nach 24 h filtriert man ausgeschiedenes AgCl unter Schutzgas ab, engt die Lösung vorsichtig auf 10 ml ein und erhält nach dem Filtrieren und Trocknen im Hochvakuum $\left[(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{Sb NCO} \right]_2$.

Ausbeute: 88 % bezogen auf $(\text{CH}_3)_2 \text{Sb Cl}_3$.

Fp.: $111 - 113^\circ\text{C}$ u. Zers.

VI. $\left[\text{CH}_3 \text{Cl}_4 \text{Sb N}_3 \right]^- \left[\text{NMe}_4 \right]^+$

a) $\text{CH}_3 \text{Sb Cl}_4$

1,245 g (0,006 Mol) $\text{CH}_3\text{Sb Cl}_2$ werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und sofort auf -70°C gekühlt. Die Chlorierung erfolgt unter Rühren durch Zugabe von 0,809 g (0,006 Mol) SO_2Cl_2 .

b) Zur Darstellung von VI

Zur Lösung von a) gibt man 0,696 g (0,006 Mol) $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{N}_3$, feingepulvert und getrocknet. Die Suspension wird 16 h bei -70°C gerührt, dann trennt man den farblosen Niederschlag in der Kälte mit einer G4 -Umkehrfritte ab, wäscht mit kaltem CH_2Cl_2 und trocknet im Hochvakuum.

Ausbeute: 89 % bezogen auf $\text{CH}_3\text{Sb Cl}_4$

Fp.: 118°C u. Zers.

VII. $[\text{Cl}_5\text{Sb-CN-SbCl}_5]^- [\text{NMe}_4]^+$

0,15 g $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{CN}$ (0,0015 Mol) werden im Überschuß von SbCl_5 (etwa 20 g) 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständiger Reaktion wird der farblose Niederschlag mit einer Stickstoffumkehrfritte G_4 abgetrennt. Das überschüssige SbCl_5 wird im Ölpumpenvakuum entfernt (Dauer etwa 30 min).

Ausbeute: 77 % bezogen auf SbCl_5 .

Fp.: 134°C u. Zers.

VIII. $[\text{Cl}_5\text{Sb-F-SbCl}_5]^- [\text{NMe}_4]^+$

0,279 g $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$ (0,003 Mol) werden feingepulvert und getrocknet im Überschuß SbCl_5 (etwa 20 g) 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Im übrigen verfährt man wie bei VII.

Ausbeute: 92 % bezogen auf SbCl_5 .

Fp.: 127°C u. Zers.

IX. Analysen

Ein Teil der C , H , N und F -Bestimmungen wurden von der Firma A. BERNHARDT, 5251 Elbach über Engelskirchen, alle weiteren C , H , N- bzw. Cl -Bestimmungen wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereiches durchgeführt. Antimon wurde vom Autor gravimetrisch bestimmt.

Substanz	Sb ber. gef.	% gef.	C ber. gef.	% gef.	H ber. gef.	% gef.	N ber. gef.	% gef.	Cl ber. gef.	% gef.	F ber. gef.	% gef.	O ber. gef.	% gef.
I. $(\text{CH}_3)_2 \text{SbCl}_3$	47,16 46,8		9,30 9,27		2,32 2,24									
II. $[\text{Me}_2 \text{Cl}_3 \text{SbCN SbCl}_3 \text{Me}_2] [\text{NMe}_4]$	39,49 42,6	17,53 16,9	3,92 4,2		4,54 4,8		34,50 34,4							
III. $[\text{Me}_2 \text{Cl}_3 \text{SbF SbCl}_3 \text{Me}_2] [\text{NMe}_4]$	39,95 40,0	15,76 15,7	3,96 3,6		2,29 2,4		3,11 3,0							
IV. $[\text{Me}_2 \text{Cl}_2 \text{SbN}_3]_2$	45,98 46,37	9,07 9,25	2,28 2,28		15,87 15,61		26,78 26,69							
V. $[\text{Me}_2 \text{Cl}_2 \text{SbNCO}]_2$	45,98 45,63	13,61 13,65	2,28 2,95		5,29 5,07		26,78 26,4		6,04 5,77					
VI. $[\text{MeCl}_4 \text{SbN}_3] [\text{NMe}_4]$	30,85 30,4	15,21 15,9	3,80 3,9		14,19 11,4		35,94 36,2							
VII. $[\text{Cl}_5 \text{SbCN SbCl}_5] [\text{NMe}_4]$	34,88 34,2	8,60 8,56	1,73 2,04		4,01 3,5		50,72 50,6							
VIII. $[\text{Cl}_5 \text{SbF SbCl}_5] [\text{NMe}_4]$	35,23 35,3	6,95 7,13	1,75 2,11		2,03 2,03		51,30 51,3		2,75 1,5					

X. Spektren

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer 457 bzw. 225 als Nujol-Verreibungen zwischen CsJ bzw. KBr -Fenstern aufgenommen. Für den Bereich $400 - 100 \text{ cm}^{-1}$ stand ein Perkin-Elmer 180 zur Verfügung; die Substanzen wurden in diesem Fall als Nujol-Verreibungen zwischen Hostaflonscheiben untersucht.

Die Raman-Spektren vermaß Herr Dr. Robert Schmitt im Fachbereich Chemie der Universität Marburg mit einem Varian 83 -Gerät, Laser-Anregung $5145 \overset{\text{O}}{\text{Å}}$.

Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH 7 -Gerät aufgenommen.

D. Zusammenfassung

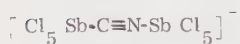
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die bisher unbekannten Donator-Acceptor-Komplexe (I - IV) dargestellt und analytisch sowie schwingungsspektroskopisch (IR, Raman) charakterisiert:



(I)



(III)



(II)



(IV)

Aus Gründen einer günstigen Größenrelation Anion / Kation wurde als Gegenion das Tetramethylammoniumion gewählt. Die Komplexe weisen nach den Spektren gestreckte Sb-X-Sb -Brücken (X = F, CN) auf, dies ist bei den Cyanokomplexen (II) und (IV) eine Folge der sp-anisotropen Elektronenpaare des Cyanidions, während sich die Bindungsverhältnisse der Fluorokomplexe (I) und (III) elektrostatisch verstehen lassen.

Höher methylierte Antimonverbindungen, wie $(\text{CH}_3)_3 \text{ Sb Cl}_2$, haben eine zu geringe Lewis-Azidität, so daß sie mit den angebotenen Elektronendonatoren (F^- , CN^- , N_3^- , NCO^- , SCN^-) auf Grund einer Gleichgewichtsreaktion Komplexe wechseln-der analytischer Zusammensetzung bilden. Dagegen neigt $\text{CH}_3 \text{ Sb Cl}_4$ sehr leicht zu Ligandenaustauschreaktionen, so daß sich die Isolierung von definierten Donator-Acceptor-Komplexen als sehr schwierig erwies.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der als Donatorionen wirkenden Anionen Fluorid und Cyanid bilden Azid und Cyanat keine isolierbaren Addukte, sie setzen sich mit $\text{Sb } (\text{CH}_3)_2 \text{ Cl}_3$ vielmehr unter Substitution gemäß Gleichung (1) um:



Beide Präparate sind nach den Massenspektren dimere Spezies, denen nach den Schwingungsspektren die Strukturen (V) bzw. (VI) zukommen:

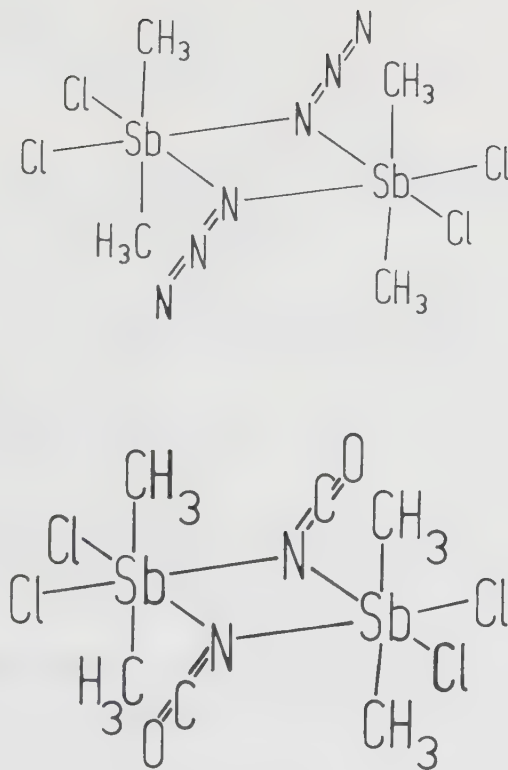


Fig. 14

Von besonderem Interesse waren in diesem Zusammenhang die den ^{121}Sb - Mössbauer-Spektren zu entnehmenden Informationen aus Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung und ihre Korrelation mit den schwingungsspektroskopischen Befunden. Es wurden daher von den dargestellten Verbindungen die Mössbauer-Spektren bei 4,2 K registriert und an die erhaltenen Meßergebnisse Lorentz-Kurven angepaßt.

Die Ergebnisse bestätigen die schwingungsspektroskopischen Schlußfolgerungen.

E. Literaturverzeichnis

- 1) M.DUB, Organometallic Compounds, Vol. III, Second Edition, 708 (1966),
Vol. III, Second Edition, First Supplement, Springer Verlag, 482 (1972)
- 2) M.WEBSTER, Chem.Revs. 66, 87 (1966)
- 3) Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.2,
Editorial Board, J.C.BAILER, H.J.EMELEUS, R.NYHOLM,
A.F.TROTMAN-DICKENSON, Pergamon Press, Oxford, New York,
Toronto, Sydney, Braunschweig.
First Edition 1973
- 4) J.GOUBEAU, E.ALLENSTEIN und A.SCHMIDT, Chem.Ber. 97, 884 (1964)
- 5) H.SIEBERT, Z. anorg.allg.Chem. 273, 161 (1953)
- 6) W.R.CULLEN, G.B.DEACON und J.H.S.GREEN, Can. J.Chem. 43,
3193 (1965)
- 7) K.D.MOFFETT, J.R.SIMMLER und H.A.POTRATZ, Anal. Chem. 28,
1356 (1956)
- 8) H.E.AFFSPRUNG und H.E.MAY, Anal. Chem. 32, 1164 (1960)
- 9) H.SCHMIDBAUR, J.WEIDLEIN und K.H.MITSCHKE, Chem.Ber. 102,
4136 (1969)
- 10) H.SCHMIDBAUR, K.H.MITSCHKE, J.WEIDLEIN und ST.CRADOCK,
Z. anorg. allg. Chem. 386, 139 (1971)
- 11) E.L.MUETTERTIES, W.MAHLER, K.J.PACKER und R.SCHMUTZLER,
Inorg. Chem. 3, 1298 (1964)
- 12) D.M.REVITT und D.B.SOWERBY, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5, 459 (1969)
- 13) D.M.REVITT und D.B.SOWERBY, J.Chem.Soc. (Dalton Trans.) 847 (1972)
- 14) T.WIZEMANN, H.MÜLLER, D.SHEYBOLD und K.DEHNICKE,
J.Organometal.Chem. 20, 211 (1969)
- 15) G.N.CHREMOS und R.A.ZINGARO, J.Organometal.Chem. 22, 637 (1970)
- 16) N.NISHII, Y.MATSUMURA und R.OKAWARA, J.Organometal.Chem. 30,
59 (1971)
- 17) T.N.POLYNOVA und M.A.PORAI-KOSHITS, J.Struct.Chem. 8, 92 (1967)
- 18) H.A.MEINEMA und J.G.NOLTES, J.Organometal.Chem. 36, 83 (1972)
- 19) F.H.WESTHEIMER, Accounts Chem.Res. 1, 70 (1968)
- 20) R.G.GOEL und D.R.RIDLEY, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 7, 21 (1971)
- 21) R.G.GOEL und D.R.RIDLEY, Inorg.Chem. 13, 1252 (1974)
- 22) R.G.GOEL, E.MASLOWSKY, Jr., und C.V.SENOFF, Inorg.Chem. 10,
2572 (1971)

- 23) H.A. MEINEMA, E. RIVAROLA und J.G. NOLTES, *J. Organometal. Chem.* 17, 71 (1969)
- 24) N. NISHII, M. SHINDO, Y. MATSUMURA und R. OKAWARA, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 5, 529 (1969)
- 25) M. WEBSTER, *Chem. Revs.* 66, 87 (1966)
- 26) R.R. HOLMES, W.P. GALLAGHER und R.P. CARTER, Jr., *Inorg. Chem.* 2, 437 (1963)
- 27) J. BORDENER, G.O. DOAK, J.R. PETERS, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 6763 (1974)
- 28) F. WELLER, I.L. WILSON und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 30, C1 (1971)
- 29) F. WELLER und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 35, 237 (1972)
- 30) O.J. SCHERER, P. HORNIG und M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.* 6, 259 (1966)
- 31) H.G. NADLER und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 90, 291 (1975)
- 32) G.L. BOTTGGER und A.L. GEDDES, *Spectrochim. Acta (London)* 21, 1701 (1965)
- 33) U. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 396, 187 (1973)
- 34) J. WEIDLEIN und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 348, 278 (1966)
- 35) F. BASOLO und R.G. PEARSON, *Mechanism of Inorganic Reactions*, Wiley, New York 1967
- 36) H.A. MEINEMA und J.G. NOLTES, *J. Organometal. Chem.* 16, 257 (1969)
- 37) J. MÜLLER, F. SCHMOCK, A. KLOPSCH und K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 108, 664 (1975)
- 38) R.J. GILLESPIE und G. PEZ, *Inorg. Chem.* 8, 1229 (1969)
- 39) P.A.W. DEAN und R.J. GILLESPIE, unveröffentlicht; zitiert bei P.A.W. DEAN, R.J. GILLESPIE und R. HULME, *Chem. Commun.* 990 (1969)
- 40) U. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 350, 113 (1967)
- 41) N. WIBERG und K.H. SCHMID, *Chem. Ber.* 100, 741 (1967)
- 42) G.G. LONG, G.O. DOAK und L.D. FREEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 209 (1964)
- 43) A.J. DOWNS, R. SCHMUTZLER und I.A. STEER, *Chem. Commun.* 221 (1966)
- 44) J. STRÄHLE, *Z. anorg. allg. Chem.* 405, 139 (1974)
- 45) E. MASLOWSKY, *J. Organometal. Chem.* 70, 153 (1974)
- 46) Y. KAWASAKI und R. OKAWARA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 40, 428 (1967)

- 47) Y.MATSUMURA und R.OKAWARA, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4, 521 (1968)
- 48) G.O.DOAK und G.G.LONG, Trans. N.Y.Acad.Sci. 28, 402 (1966)
- 49) H.A.MEINEMA, A.MACKOR und J.G.NOLTES, J.Organometal.Chem. 37, 285 (1972)
- 50) A.KLOPSCH und K.DEHNICKE, Chem.Ber. 108, 420 (1975)
- 51) F.WELLER und K.DEHNICKE, J.Organometal.Chem. 36, 23 (1972)
- 52) W.MORELL und D.BREITINGER, J.Organometal.Chem. 71, C 43 (1974)
- 53) G.T.MORGAN und G.R.DAVIES, Proc.Roy.Soc. 110, 528 (1926)
- 54) H.SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966
- 55) J.R.FERRARO, Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds, Plenum Press, New York 1971 .

Herrn Professor Dr. K. Dehnicke danke ich für seine
Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Dr. R. Schmitt danke ich für die Aufnahme der
Raman-Spektren.

Lebenslauf

Am 7.9.1943 wurde ich als Sohn des Verwaltungsbeamten Georg Nadler und dessen Ehefrau Elfriede geb. Fette in Göttingen geboren.

Am 11.4.1950 wurde ich in die Volksschule Oberode aufgenommen; anschließend besuchte ich das Gymnasium in Hann.-Münden und bestand am 9.3.1965 an der Wilhelmschule in Kassel das Abitur.

In der Zeit vom 1.4.1965 bis 30.9.1966 leistete ich den Grundwehrdienst.

Das Chemiestudium begann ich im Wintersemester 1966/67 an der Universität Göttingen; zu Beginn des Wintersemesters 1967/68 wechselte ich an die Philipps-Universität Marburg, wo ich im Mai 1972 die Diplomhauptprüfung bestand. Danach fertigte ich bis 1973 in anorganischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke meine Diplomarbeit an und im Anschluß daran, seit September 1973, die vorliegende Dissertation.

